Einfluß des magnetischen Alterns bei Heuslerschen Legierungen auf spezifische Wärme und Dichte.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät der Universität
Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Hartmann
aus Wiesbaden.

Marburg a. d. L. 1915.
Druck von Robert Noske, Borna-Leipzig

Von der Philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen am 10. Februar 1915.

Berichterstatter: Prof. Dr. F. Richarz.

Meinem Vater, meiner Schwester
und dem Andenken meiner Mutter
gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

I. Grundlagen und Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Die kinetische Theorie fester Körper, zu deren Klärung und Fortführung die vorliegende Arbeit etwas beitragen will, ist erst spät in Angriff genommen worden. Schon war die kinetische Gastheorie weit ausgebaut, als die ersten Versuche gemacht wurden, auch das Gebiet der festen Körper für die kinetische Theorie zu erobern. Den Ausgangspunkt dazu bot das Gesetz von Dulong und Petit.

Wir sehen von der Erörterung dieser Fragen durch Boltzmann[1]) ab, da seine Theorie spezielle Voraussetzungen enthält, die später fallen gelassen wurden. Auch die moderne Theorie von A. Einstein,[2]) die auf der Quantentheorie aufbaut, soll nur erwähnt werden. Sie erklärt die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen sehr gut, doch läßt sie den Einfluß anderer Faktoren auf die spezifischen Wärmen, der gerade für die folgenden Untersuchungen wichtig war, nicht erkennen. Die vorliegenden Messungen knüpfen vielmehr an die schon 1893 von Prof. F. Richarz[3]) in ihren Grundlagen entwickelte und später, in Anlehnung an ihre experimentellen Bestätigungen, erweiterte Theorie, welche nicht in Widerspruch steht, aber eine Ergänzung bildet zur Theorie von Einstein.[4]) Sie stehen also auf thermodynamischem und atomkinetischem Boden.[5])

---

[1]) L. Boltzmann, Sitz.-Ber. der Wiener Akad. 63 (1871) 2. Abt. 731.

[2]) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), 180 u. 800; Ann. 35 (1911), 679.

[3]) F. Richarz, Wied. Ann. 48 (1893), 708; 67 (1899), 702; Limpricht-Festschrift, Greifswald 1900; Sitz.-Ber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg 1904 S. 61 u. 1905 S. 100; Zeitschr. f. anorg. Chemie 58 (1908), 356; 59, 146.

[4]) Ann. d. Phys. (4) 39 (1912), 1617.

[5]) Eine Zusammenstellung der Literatur dieser Theorie auch im Vergleich zu anderen bietet A. Wigand, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. 10 (1913), 54.

Das Gesetz von Dulong und Petit sagt aus, daß für feste Körper die Atomwärme

$$A \cdot c_v = 6{,}012$$

ist, worin A das Atomgewicht, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet. Kleine Abweichungen von dem theoretisch berechneten Normalwert fielen dabei nicht sehr ins Gewicht. Sie konnten erklärt werden durch die Differenz von c_p und c_v. Theoretisch wird die spezifische Wärme bei konstantem Volumen benutzt, experimentell die spezifische Wärme bei konstantem Druck bestimmt. Die genaueren Untersuchungen, namentlich die über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen, ergaben indessen für die Atomwärmen vieler fester Elemente so große Abweichungen, daß nur noch von einer Konstanz der Atomwärmen für ein mittleres Temperaturgebiet geredet werden konnte. Aber gerade diese Abweichungen boten Anlaß, die Theorie zu erweitern und tiefer in den Mechanismus der Vorgänge einzudringen. Zu deren Erklärung zog Prof. Richarz zuerst den Einfluß der Nachbaratome heran. Rücken die Atome dicht zueinander, so bilden sich Atomkomplexe mit herabgesetzter Bewegungsfreiheit und dadurch tritt Verminderung der spezifischen Wärme ein.

Die aus diesen Anschauungen gezogenen Folgerungen über den Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Dichte bei allotropen Modifikationen von Elementen (Metalloiden) sind dann von A. Wigand[1]) bestätigt worden. Die dichtere Modifikation hatte, wie die Theorie es verlangte, die kleinere spezifische Wärme. Diese Richarzsche Regel von dem Zusammenhang zwischen Dichte und spezifischer Wärme ist dann von W. Schlett[2]) auch auf die Metalle ausgedehnt worden, die er in verschiedenem Bearbeitungszustande untersuchte.

Es fragte sich, ob es noch andere Ursachen geben könne, die Einfluß auf die spezifische Wärme hätten, die also zur Erklärung der Abweichungen vom Gesetz von Dulong und Petit herangezogen werden müßten. Namentlich war die Frage offen, ob nicht die freien Elektronen, die man zur Erklärung des Gesetzes

[1]) A. Wigand, Diss. Marburg 1905; Ann. d. Phys. 22 (1907), 64 u. 99; Phys. Zeitschr. 8 (1907), 344.

[2]) W. Schlett, Diss. Marburg 1907; Ann. d. Phys. 26 (1908), 201.

von Wiedemann und Franz in Elektrizitätsleitern annimmt, einen Einfluß ausüben. Die Untersuchungen, die O. Richter[1]) im Marburger Institut vornahm, ließen einen solchen Einfluß nicht erkennen. Die Einwirkung der Elektronen auf die spezifische Wärme ist nach seinen Messungen, wenn überhaupt vorhanden, sehr gering.

O. Richter hatte bei seinen Messungen eine Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Gießmethode beobachtet. E. Dippel[2]) ging dann dieser Erscheinung weiter nach und stellte fest, daß die spezifischen Wärmen um so kleiner waren, je größer er die Abkühlungszeit nahm. F. Richarz erklärte dieses merkwürdige Ergebnis auf folgende Weise: Bei langsamer Abkühlung haben die Molekeln Zeit, zu Komplexen zusammenzutreten. Dadurch werden in irgend einer Weise einzelne Atome des Komplexverbandes gehindert, sich frei zu bewegen, und tragen damit nichts mehr zur spezifischen Wärme bei. Dippel hat dann noch Untersuchungen an Heuslerschen Aluminium-Manganbronzen angestellt. Bei ihnen war schon durch ihr eigenartiges magnetisches Verhalten, das eine große Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung zeigt, der Schluß berechtigt, daß es sich hier um Änderung der Molekularstruktur handelte. Während rasch gekühlte (abgeschreckte) Bronzen nur eine sehr kleine Hysterese zeigen, haben langsam gekühlte starke hysteretische Eigenschaften. Diese Heusler-Asterothschen Versuche[3]) erklärte Prof. Richarz[4]) durch die Bildung komplizierter Molekelaggregate bei langer Abkühlungszeit. Dippel untersuchte nun entsprechend behandelte Mangan-Aluminiumlegierungen auf die spezifische Wärme hin. In der Tat fand er, wie die Richarzsche Theorie es verlangte, daß abgeschreckte Legierungen die größere, langsam gekühlte die kleinere spezifische Wärme besaßen. Des weiteren hat Dippel auch Untersuchungen angestellt über die Änderung der spezifischen Wärme bei „Alterung"

[1]) O. Richter, Diss. Marburg 1908; Ann. d. Phys. 39 (1912), 1590.

[2]) E. Dippel, Diss. Marburg 1910; Ann. 42 (1913), 889.

[3]) Marburger Ber. Nov. 1905 S. 98; P. Asteroth, Diss. Marburg 1907; Verhandl. d. D. Phys. Ges. 10 (1908), 21—32; Naturw. Rundschau 23 (1908), 249—250.

[4]) F. Richarz in der Diss. von Asteroth, a. a. O. S. 51—53.

(längeres Erhitzen auf höhere Temperatur, hier auf 140°) im Zusammenhang mit den Änderungen der Magnetisierbarkeit. Indessen liegen, um die Zusammenhänge klar zu erkennen, nicht genügend Messungen in kleinen Abständen vor.

An dieser Stelle knüpfen die im folgenden dargestellten Messungen an. Die genauen und systematischen Untersuchungen von E. Take[1]) über die magnetischen Verhältnisse von Heuslerschen Aluminiumlegierungen und deren Abhängigkeit von Alterungsdauer und Alterungstemperatur bilden die Grundlagen. Ihnen wurden die Messungsreihen, soweit es möglich war, angeschlossen, um darüber Aufschluß zu bekommen, welche Gesetzmäßigkeiten die Änderungen der spezifischen Wärme beherrschen, und ob diese in einem Zusammenhang mit den beobachteten magnetischen Alterungserscheinungen stehen. E. Take[2]) führt die Ergebnisse seiner Versuche auf die Superposition zweier Alterungsumlagerungen zurück. Die erste Umlagerung, meßbar in der Zunahme der Sättigungsmagnetisierung, bewirkt die Bildung ferromagnetischer Elementarmagnete, entsprechend der chemischen Verbindung $[Al(Mn, Cu)_3]_x$, welche Heusler[3]) als den Träger des starken Ferromagnetismus annimmt. Hierzu kommt dann noch, wie die Versuche Takes zeigten, eine zweite Strukturumlagerung, der zufolge die freie Richtbarkeit der ausgebildeten Elementarmagnete (bezw. der Bahnebenen rotierender Magnetisierungselektronen) im Laufe einer Alterung mehr oder minder stark abnimmt; diese zweite Konstitutionsänderung ist meßbar durch den Verlauf des Maximalwertes der Koerzitivkraft und wird von E. Take durch Polymerisation (Komplexbildung) zwischen den einzelnen Elementarmagneten erklärt, womit zugleich ein Anschluß an die frühere

---

[1]) E. Take, Alterungs- und Umwandlungsstudien an Heuslerschen ferromagnetisierbaren Aluminium-Manganbronzen, insbesondere an Schmiedeproben. Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-Phys. Klasse, N. F. 8 (1911) Nr. 2; ferner: Verhandl. d. D. Phys. Ges. 12 (1910), 1059—1084; Naturw. Rundsch. 26 (1911), 505—508 u. 521—524; s. auch: Fr. Heusler u. E. Take, Phys. Zeitschr. 13 (1912), 897—908.

[2]) E. Take, Göttinger Abhandl. S. 89.

[3]) Fr. Heusler und F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 61 (1909), 265—279.

Annahme von F. Richarz zur Erklärung der Heusler-Asterothschen Versuche gegeben ist. Wenn es nun möglich wäre, diese beiden Alterungsvorgänge einigermaßen zu trennen, so könnte vielleicht Antwort auf die folgenden Fragen gegeben werden, die für die Richarzsche Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit wichtig sind:

1. Haben die Magnetisierungselektronen Einfluß auf die spezifische Wärme?

2. In welcher Weise äußert die Komplexbildung ihren Einfluß auf die spezifische Wärme?

Die erste Frage stellt sich dabei auf die Annahme von F. Richarz,[1]) daß der Magnetismus seine Ursache in der Rotation von Elementarquanten oder Elektronen hat. Für die zweite Frage läßt sich noch eine andere Formulierung finden. Komplexbildung bedeutet ein Zusammenschließen der Molekeln. Damit werden also gleichzeitig Dichteänderungen vor sich gehen. Ich führte deshalb systematisch Dichtebestimmungen durch, die dann dazu dienen konnten, der zweiten Frage die folgende Fassung zu geben:

2a. Gilt für die Heuslerschen Aluminium-Manganbronzen die Richarzsche Regel?

Nach den Versuchen von E. Take und der von ihm gemachten Annahme ist nun bei der Alterungstemperatur von 80° die Komplexbildung selbst nach längerer Alterungsdauer nur sehr gering, und E. Take hat auch bereits darauf hingewiesen,[2]) daß mit einer Messungsreihe bei dieser Temperatur sich vielleicht ein Einfluß der Magnetisierungselektronen auf die spezifische Wärme nachweisen lasse.

Für die Beantwortung der zweiten Frage dagegen schienen besonders die höheren Alterungstemperaturen geeignet, da bei diesen die Komplexbildung wesentlich stärker ist und unter Umständen sogar relativ hohe Werte annehmen kann.

---

[1]) F. Richarz, Sitz.-Ber. d. Niederrhein. Ges. zu Bonn, 4. 12. 1893; Sitz.-Ber. d. Münchener Akad. 24 (1894), 3; Wied. Ann. 52 (1894), 410.

[2]) E. Take, Göttinger Abhandl. a. a. O. S. 125/26.

II. Das Versuchsmaterial und seine Vorbehandlung.

1. Die Heuslerschen Aluminium-Manganbronzen.

Die von Fr. Heusler 1898 entdeckten stark ferromagnetischen Legierungen aus schwach magnetisierbaren oder gar diamagnetischen Komponenten haben uns ein Mittel in die Hand gegeben, tiefer in das Wesen des Magnetismus einzudringen. Ihre merkwürdigen Eigenschaften, namentlich die starke Veränderungsfähigkeit des magnetischen Zustandes, haben Anlaß zu zahlreichen Arbeiten gegeben, deren wichtigste Resultate, soweit die nachstehenden Messungen darauf Bezug nehmen müssen, kurz wiedergegeben seien.

Von den ferromagnetisierbaren Legierungen, die durch Zusatz von Aluminium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut oder Bor zu Mangan bezw. Mangankupfer sich ergeben, sind die wichtigsten die Aluminiumlegierungen, da sie am stärksten magnetisierbar sind und deshalb am genauesten untersucht wurden. Die magnetometrischen Messungen von W. Starck, E. Haupt und W. Preußer[1]) bestätigten die bereits oben erwähnte Hypothese Heuslers,[2]) daß die Erscheinung des starken Ferromagnetismus

[1]) Fr. Heusler, Über magnetische Manganlegierungen, Verhandl. d. D. Phys. Ges. 5 (1903), 219; deponiert im Archiv der obigen Ges. v. 18. 6. 1901. Fr. Heusler, W. Starck u. E. Haupt, Magnetisch-chemische Studien. Verhandlg. d. D. Phys. Ges. 5, 219—232 v. 12. 6. 1903. Nach dieser kurzen vorläufigen Mitteilung erschien dann später eine ausführliche Mitteilung in den Schriften d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. z. Marburg, Abt. 5, 13 (1904), 237—300: Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle, von Fr. Heusler und — unter Mitwirkung von F. Richarz — von W. Starck und E. Haupt; auch als besondere Schrift in N. G. Elwerts Verlag, Marburg, erschienen. Der experimentelle Teil kam in der Dissertation von E. Haupt ganz zum Abdruck. Vgl. ferner den Auszug von E. Haupt in der Naturw. Rundschau 21 (1906), 69—71, sowie besonders eine spätere zusammenfassende Abhandl. von Fr. Heusler, Magnetische Manganlegierungen, Wallach-Festschr., S. 467—477, Göttingen (Verl. v. Vandenhoeck u. Ruprecht) 1909. W. Preußer, Diss. Marburg 1908.

[2]) Fr. Heusler, Sitz.-Ber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. z. Marburg 1905, S. 98; vergl. auch die Diss. von W. Preußer, ferner Fr. Heusler u. F. Richarz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 61 (1909), 265.

an das Auftreten einer chemischen Verbindung von der Formel $[Al (Mn, Cu)_3]_x$ oder $Al_x M_{3x}$ geknüpft ist. Dabei ist also M eine isomorphe Mischung von wechselnden Verhältnissen Mangan und Kupfer, doch stets so, daß auf ein Atom Aluminium drei Atome Mangan und Kupfer zusammen kommen.

Es hat sich ferner gezeigt, daß der magnetische Zustand der Aluminium-Manganbronzen, wie schon oben erwähnt wurde, besonders stark von der thermischen Vorgeschichte abhängig ist. Nach dem Guß sind dieselben im allgemeinen zuerst nur relativ schwach magnetisierbar und befinden sich in einem mehr oder minder labilen Zustand, aus dem sie dann durch künstliche Alterung (Erhitzen auf höhere Temperatur) in den stabilen, stark ferromagnetisierbaren Zustand übergeführt werden können. Dies gilt in besonderem Maße von den schnell abgekühlten und vor allem von den abgeschreckten schmiedbaren Legierungen; bei langsamer Abkühlung von hoher Temperatur bildet sich schon eine mehr oder minder große Magnetisierbarkeit aus.

Für systematische Alterungsuntersuchungen kommen also zunächst nur abgeschreckte Legierungen in Betracht, da bei diesen der Aufbau der stark ferromagnetischen Elementarmagnete, entsprechend der von Heusler angenommenen chemischen Verbindung, sowie die Richarzsche Komplexbildung zwischen den einzelnen ferromagnetischen Elementarmagneten je nach Dauer und Temperatur der Alterung variiert und dabei studiert werden können. Vor allem ist es dann auch ratsam, schmiedbare Bronzen zu nehmen, da bei ihnen sich die beiden Alterungs-Strukturumlagerungen am besten verfolgen lassen, und sie zudem weitgehend reversibel sind. Wie E. Take nämlich fand, genügt bei schon gealterten magnetischen Legierungen Abschreckung von 600° in Wasser von Zimmertemperatur, um sie wieder auf denselben unmagnetischen Ausgangszustand zu bringen.

Für meine Untersuchungen benutzte ich ein Material, das schon eine wechselvolle Geschichte hinter sich hatte; es war schon zu den oben erwähnten Alterungs- und Umwandlungsuntersuchungen von E. Take verwandt worden. Trotzdem zeigte es sich magnetisch sozusagen vollkommen reversibel. Ob es auch in bezug auf die spezifische Wärme ebenso weitgehend reversibel war,

konnte nicht festgestellt werden. Indessen ist nach einer Messung von E. Dippel[1]) die Reversibilität genügend, um das Gesamtergebnis nicht zu beeinflussen.

2. Abschrecken und Altern.

Um die Legierungen abzuschrecken, wurden sie in einem elektrischen Ofen[2]) auf 600° erhitzt und dann in zimmerwarmem Wasser rasch abgelöscht. Die Temperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement, das dicht neben der Legierung im Ofen angebracht war, und einem Zeigergalvanometer mit Temperaturskala von Siemens u. Halske gemessen.

Das Altern geschah in siedenden Flüssigkeiten. Tab. 1 (S. 26) gibt die Anzahl der Alterungen, die Alterungsmittel und ihre Siedetemperaturen an. Für die Alterung bei 80° (Benzol) verwandte ich Röhren aus schwer schmelzbarem Glas, sog. Bombenröhren. Um ein gleichmäßiges Sieden zu erreichen, wurden sie in kupfernen Wasserbädern erwärmt. Der Wasserstand dieser Bäder konnte durch verschiedene Sicherheitsvorrichtungen konstant gehalten werden. Aufgesetzte 70—80 cm lange Kugelkühler verhinderten das Verdampfen des Benzols. Für die höher siedenden Flüssigkeiten war die Alterungsvorrichtung wesentlich einfacher. Es wurde dieselbe Art Erhitzungsgefäße verwandt, wie sie schon E. Take benutzt hat. Ein längeres Messingrohr mit hart eingelötetem Boden trug oben einen Kühlmantel aus Messing, der mit Wasserzu- und Abfluß versehen war. Das Kühlwasser für die gesamten Alterungen lieferte die von A. Semm[3]) aufgebaute und beschriebene Vorrichtung. Die Alterung bei 351° (Anthracen) wurde wieder in einer Hartglasröhre vorgenommen, wobei Luftkühlung genügte.

Von den Alterungsflüssigkeiten erwies sich, was auch schon E. Take bemerkt, benzoesaures Isoamyl (262°) als nicht gut geeignet. Es zersetzte sich bald und griff die Legierung stark an. Auch Anthracen blieb nicht ganz unzersetzt. Es schied sich Kohle ab, und der Siedepunkt, der 351° betragen soll, sank auf 340°; dies schädigte aber die Versuche nicht.

---

[1]) E. Dippel, Diss. S. 38, Ann. (4) 42 (1913), S. 898.
[2]) E. Take, Göttinger Abhandl. S. 9.
[3]) A. Semm, Diss. Marburg 1915 S. 29/30.

III. Meßmethoden und Berechnung der Ergebnisse.

1. Das Eiskalorimeter und die Messung der spezifischen Wärme.

a) Aufbau der Versuchsanordnung.

Für die Bestimmung der spezifischen Wärme kam infolge der Art der Aufgabe, die genaue Messungen ohne große Umständlichkeit erfordete, nur das Bunsensche Eiskalorimeter[1]) in Betracht. Verwendet wurde es in der von Schuller und Wartha[2]) angegebenen Form, wie es schon zu genauen Versuchen im hiesigen Institut benutzt worden ist.[3])

Es waren für die Untersuchungen zwei Kalorimeter nötig, da oft Messungen in so kurzen Abständen gemacht werden mußten, daß ein Kalorimeter es ohne Störungen nicht ertragen hätte. Beide waren ganz gleich aufgebaut, so daß ich mich auf die Beschreibung des einen beschränken kann.

Fast alle, die mit dem Eiskalorimeter gearbeitet haben, beklagen den Einfluß, den die Schwankungen der Tagestemperatur auf das Kalorimeter haben. Es galt also zuerst diese Störungen zu beseitigen und einen geeigneten Aufstellungsraum zu wählen. Ein solcher stand mir in einem Kellergewölbe des Physikalischen Instituts zur Verfügung. Nach meinen Beobachtungen kamen dort die Tagesschwankungen der Lufttemperatur überhaupt nicht mehr zur Geltung. Es traten höchstens Änderungen von einigen Zehntelgrad auf. Die Jahreszeiten machten sich nur in geringem Grade bemerkbar. Ende Februar wurde die niedrigste Temperatur (3,8°) gemessen, Mitte August die höchste (12°).[4]) Wenn also in diesem Raume am Eiskalorimeter Störungen auftraten, so waren sie sicher nicht auf Temperaturschwankungen der Umgebung zurückzuführen.

---

[1]) R. Bunsen, Poggend. Ann. 141 (1870), 1.

[2]) Schuller und Wartha, Wied. Ann. 2 (1877), 365.

[3]) A. Wigand, Diss.; W. Schlett, Diss.; O. Richter, Diss. u. Zeitschr. f. Instrumentenk. 1912 S. 177; E. Dipppel, Diss.

[4]) Die mittlere Jahrestemperatur von Marburg (vgl. dazu F. Richarz, Marb. Ber. Nr. 3 v. 10. 3. 1908 S. 71) beträgt 8,3°. Einfache Mittelbildung aus den von mir gefundenen Werten ergibt 7,9°.

Im folgenden soll nun der Aufbau der eigentlichen Apparatur beschrieben werden. Die Kalorimeter, die ich verwandte, waren aus Jenaer Glas gefertigt.[1]) Sie haben die sehr starken Beanspruchungen, die sie im Laufe der Messungen aushalten mußten, gut ertragen. Vor der Füllung wurden sie gründlich mit Salpetersäure, Chromsäure und destilliertem Wasser gereinigt. Zur Füllung selbst durfte nur ganz reines destilliertes Wasser verwandt werden, welches ich zum Teil selbst destillierte, teils von Merck in Darmstadt bezog. Damit die Messungen mit dem Eiskalorimeter richtige Resultate ergeben, muß das eingefüllte reine Wasser luftfrei sein. Die von anderen beschriebene Methode[2]) ist sehr umständlich. Da ich am Anfang öfters Neufüllungen des Kalorimeters vornehmen mußte, um das benutzte Wasser auf seine Brauchbarkeit zu prüfen, wandte ich eine andere Methode an, die rascher und sicherer zum Ziel führte.[3]) Dazu diente eine kleine Füllvorrichtung, die gestattete, das Wasser heiß in das evakuierte Kalorimeter einzufüllen. In das gereinigte Kalorimeter wurde etwas ausgekochtes, destilliertes Wasser warm eingefüllt und dieses dann umgekehrt mit dem Hals in ein langsam angeheiztes Ölbad gesteckt. Vorher hatte ich in dem außerhalb des Bades befindlichen Schenkel den Füllansatz mittels eines reinen Gummistopfens befestigt. Diese Füllvorrichtung bestand aus einer Glasröhre mit einer seitlichen Verzweigung. Der nach unten gehende Teil trug einen Glashahn und tauchte in langsam siedendes destilliertes Wasser. Durch das seitliche Rohr war mit einem Vakuumschlauch eine gut saugende Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die durch einen Quetschhahn abgesperrt werden konnte. Das Füllen ging dann in der folgenden Weise vor sich: Das Kalorimeter wurde evakuiert. Das schon eingefüllte Wasser be-

---

[1]) Geliefert waren die Kalorimeter von der Glasbläserwerkstatt O. E. Kobe, Marburg.

[2]) O. Richter, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1912, S. 182; E. Dippel, Diss. S. 17.

[3]) Ob meine Methode mit der von Dippel (Diss. S. 17) zitierten Methode von Oberhoffer identisch ist, habe ich nicht feststellen können, doch scheinen sie mir im Prinzip übereinzustimmen, da nach beiden Methoden das Kalorimeter zum Füllen evakuiert wird.

gann dann zu sieden. Jetzt schloß ich die Pumpe ab und ließ eine kleine Menge Wasser aus dem Vorratsgefäß einströmen. Nun wurde der Quetschhahn wieder geöffnet und von neuem evakuiert. Das Wasser begann zu sieden; aber schon nach kurzer Zeit hörte das dauernde Sieden auf, und es traten infolge der Reinheit des Wassers Siedeverzüge mit starken Stößen auf, gegen die ich das Kalorimeter durch etwas federnde Aufhängung schützte. Nun ließ ich abwechselnd Wasser in das Kalorimeter strömen und die Pumpe evakuieren, bis das Kalorimeter ganz gefüllt war. Zuletzt wurde der Hahn nach dem Vorratsgefäß geöffnet und die Luftpumpe abgesperrt. Das Ölbad wurde unter dem Kalorimeter weggenommen, und das Ganze zur Abkühlung stehen gelassen.

Nun konnte daran gegangen werden, Quecksilber einzufüllen. Dieses war vorher nach dem von Kohlrausch[1]) angegebenen Verfahren gereinigt und destilliert, zum Teil aber auch rein von Kahlbaum (Berlin) bezogen. Um zu vermeiden, daß bei der Einfüllung durch das Wasser von dem Quecksilber Luft mitgerissen wurde, benutzte ich einen Glastrichter mit kapillarer Spitze, die nach oben umgebogen war. Trotzdem kam es vor, daß kleine Luftbläschen sich auf dem Quecksilber festsetzten. Sie wurden durch geeignetes Neigen des Kalorimeters vorsichtig in den Schenkel gebracht und durch Zugießen von Quecksilber verdrängt. War der untere Teil des Kalorimeters so weit gefüllt, daß das innere Rohr etwa 2 cm vom Quecksilberspiegel entfernt war, so konnte die Füllung des Schenkels vorgenommen werden. Vorher aber mußte noch der Schenkel ebenso wie das schon darin befindliche Quecksilber getrocknet werden. Das geschah durch Ausspülen mit absolutem Alkohol und Durchsaugen von Luft. Nachdem auch das Quecksilber durch vorsichtiges Erhitzen von Feuchtigkeit befreit worden war, wurde der Schenkel allmählich, mit dazwischenliegendem Erhitzen zum Austreiben der Luftblasen, ganz mit Quecksilber gefüllt.

Inzwischen war die Kapillare gereinigt worden. Die Saugspitze wurde durch Eintauchen in schmelzendes Kaliumchlorat von jeder Verunreinigung befreit, die übrigen Teile mit Salpetersäure,

---

[1]) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 1914 S. 32.

Chromsäure, Wasser und Alkohol gereinigt und mit durchgesaugter warmer Luft getrocknet. Nun wurde sie in den Schliff eingesetzt und mit einem Faden befestigt. Damit das Kalorimeter in der Isolierung aufgestellt werden konnte, brachte ich unten am horizontalen Teil des Schenkels einen paraffinierten Kork an, dessen Höhe so gewählt war, daß die Kapillare gerade über den Rand der Innenisolation ging. War das Kalorimeter so hergerichtet, so wurde es in den Kellerraum gebracht. Um den Quecksilberfaden der Kapillare, die sich beim Einsetzen nie ganz mit Quecksilber füllen ließ, auszutreiben, goß ich warmes Wasser ins innere Kalorimeterrohr. Dann setzte ich einen Quecksilbernapf unter, so daß beim Abkühlen sich die Kapillare ohne Luftblasen füllte.

Die Isolation, die das Kalorimeter vor den Einflüssen der Umgebung schützen sollte, war sehr sorgfältig gebaut. Man kann dabei drei Teile unterscheiden: die Innenisolation, die Eisisolation und die Außenisolation. Am wichtigsten ist die Innenisolation. Sie besteht aus einem Standgefäß aus Glas, in dem sich reines Wasser von 0° befindet. Dieses wird dadurch erreicht, daß das Wasser stets mit reinem Eis in Berührung steht, das als 1—2 cm dicker Eismantel die Innenwand des Glasgefäßes bedeckt. Zugleich dient diese Isolierung zur Abschirmung eindringender Wärmestrahlung. Nach oben wird sie durch eine dichte, auf dem Wasser schwimmende Eisdecke vervollständigt. In dieses Gefäß hinein wird das Kalorimeter so gesetzt, daß der Rumpf möglichst 4 bis 5 cm unter Wasser sitzt, den Eismantel des Gefäßes nicht berührt und daß sich zwischen ihm und der oberen Eisdecke noch eine Wasserschicht befindet.

Damit diese Innenisolation ihren Zweck erreicht, muß sie selbst gegen Abschmelzen gesichert sein. Dazu dient die Eisisolierung. Die Glaszelle stand in einem weiteren Zinkbehälter auf einem Drahtkreuz, das den Fuß des Gefäßes festhielt. In den Raum zwischen der Zelle und der Wand des Behälters wurde dann rohes gestoßenes Eis eingefüllt, so daß es allseitig und von unten die Innenisolation umgab. Das Schmelzwasser floß durch ein Bleirohr ab, das U-Form hatte, um von unten eindringende Wärmeströmungen abzuhalten.

Der Zinkbehälter endlich war mit dickem Filz umgeben und stand in einem runden Behälter aus Holz. Der Zwischenraum war mit Schafwolle ausgefüllt. Filz, Schafwolle und der Behälter bildeten die Außenisolation. Durch die Isolierung ging eine Rinne, in die sich die Kapillare hineinlegte. Die Rinne wurde, nachdem das Kalorimeter eingesetzt war, mit Watte verschlossen.

Nach oben war die Isolation entsprechend. Auf einen Gummideckel, der das Kalorimeter in der Glaszelle festhielt und diese verschloß, folgte ein Deckelgefäß für die Eisisolation, das eine Öffnung für den Kalorimeterhals und eine Rinne im Boden besaß, mit der es sich über die Kapillare setzte. Über das Ganze konnte dann noch ein mit Filz ausgeschlagener Holzdeckel gesetzt werden.

Dieser Wärmeschutz hat sich vollkommen bewährt. Im Verein mit dem günstigen Aufstellungsraum hat er die ohnehin ziemlich umständliche Instandhaltung der Apparatur erleichtert. Im Winter bedurfte es nur alle drei bis vier Tage einer Eisnachfüllung, im Sommer alle zwei Tage.

An der äußeren Isolation war auch das Tischchen angebracht, welches die Näpfe trug, in welche die Kapillare eintauchte. Dieses Tischchen war mit Feder und Flügelschraube so angeordnet, daß es durch einfachen Druck der Hand gedreht und gesenkt werden konnte.

Nachdem die gesamte Isolierung zusammengebaut war, wurde die Bildung des Eismantels der Glaszelle vorgenommen,[1]) diese in den Zinkbehälter gebracht und mit gestoßenem rohem Eis umgeben. Den Eismantel im Kalorimeter selbst bildete ich dann in derselben Weise, wie es schon Richter und Dippel getan haben. War die Eismantelbildung vollzogen, so wurde das Kalorimeter in die Glaszelle gebracht und ein Napf mit reinem Quecksilber unter die Kapillare gesetzt, der dann nur bei den Messungen gegen andere gewogene Näpfe ausgewechselt wurde oder zur Neufüllung mit Quecksilber. Schließlich wurde noch die abgekühlte Leitflüssigkeit — ich benutzte für meine Versuche Wasser — in der durch Erfahrung bestimmten Menge ins Kalorimeter gegossen und der Auffallgummi hineingebracht. Dieser bestand aus einem oben

[1]) O. Richter, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1912 S. 183.

ausgebrannten Stück Druckschlauch, der zum bequemen Herausholen eine Öse aus Draht trug. Damit war dann das Kalorimeter zur Messung bereit.

b) Beobachtungen am Eiskalorimeter.

Nach der Eismantelbildung wurden die Kalorimeter einige Tage zum Ausgleich der Spannungen sich selbst überlassen. Es ist aber bekanntlich nicht möglich, den Eismantel ganz konstant zu halten, sondern er verändert sich immer, trotz der besten Isolation. Entweder wächst er beständig, dann wird stets etwas Quecksilber ausgestoßen, oder er schmilzt langsam ab, was sich durch Einsaugen von Quecksilber bemerkbar macht. Diese Veränderungen, „Gang" genannt, bedingen eine Korrektion der Meßresultate. Wächst der Eismantel, so haben wir einen „positiven" Gang; da er dem Sinn der Messung entgegengesetzt ist, so müssen wir ihn zum direkt bestimmten Meßergebnis hinzufügen, um den wahren Wert zu erhalten. Die Bedeutung eines „negativen" Ganges ergibt sich aus dem Gesagten. Ich habe stets mit positiven Gängen gearbeitet. Der Gang läßt sich natürlich nicht während der Messung bestimmen. Deshalb muß man diese Bestimmung unmittelbar vor und nach jedem Versuch vornehmen und für die Meßzeit interpolieren. Damit dabei keine größeren Fehler unterlaufen, muß man darauf bedacht sein, die Gänge möglichst gleichmäßig, „konstant", zu machen. Ich habe durchschnittlich mit einem Gang von + 18 mg die Stunde gearbeitet, d. h. in einer Stunde wurden 18 mg Quecksilber ausgestoßen. Die Gangdifferenzen zwischen den Gangbestimmungen vor und nach der Messung blieben dabei meistens unter 1 mg.

Es seien hier noch einmal die Einflüsse besprochen, die einem guten Funktionieren der Kalorimeter entgegenstehen, weil davon die Brauchbarkeit abhängt. Richter[1]) hat eine gute Übersicht über die möglichen Störungen gegeben, doch hat er einen Einfluß, den ich besonders bemerken konnte, soviel ich sehe, nicht erwähnt.

---

[1]) O. Richter, Diss. S. 66.

Betrachten wir zunächst die Ganggröße für eine Stunde. Richter und nach ihm Dippel haben mit Ganggrößen von rund + 8 mg gearbeitet. Es ist mir nie gelungen, die Ganggröße kleiner als + 12 mg zu erhalten. Dippels kleine Gänge sind allerdings bedingt durch den starken Druck, der auf dem Eismantel lastete, denn er verwandte Kapillaren, deren vertikaler Teil sehr kurz war. Die Menge des ausgestoßenen Quecksilbers ist nämlich nach Beobachtungen Dietericis[1]) abhängig von den Druckverhältnissen im Kalorimeter oder, wie die folgende einfache Überlegung zeigt, von der Länge des vertikalen Teils der Kapillare. Die Höhe des Quecksilbers im Schenkel über dem inneren Quecksilberniveau, vermindert um die Länge des Quecksilberfadens im vertikalen Teil der Kapillare, der in der Saugspitze endigt, ergibt ja (abgesehen vom Luftdruck) den Innendruck im Kalorimeter. Verkürzen wir also den Saugspitzenteil der Kapillare, so vergrößert sich der Innendruck. Damit sinkt der Gefrierpunkt des Eismantels ein wenig. Bei gleichbleibender Außentemperatur des Zellenwassers ist also die Temperaturdifferenz, da die Temperatur des Wassers im Standgefäß infolge von Verunreinigungen stets etwas tiefer liegt als 0°, kleiner geworden, das Weiterfrieren des Eismantels wird sich verlangsamen, d. h. es wird weniger Quecksilber ausgestoßen wie in entsprechenden Zeiten früher. Im allgemeinen ist es aber nicht sehr vorteilhaft auf diese Weise die Größe der Gänge herabzudrücken, da der Einfluß des Druckes leicht Fehlerquellen, wie sie z. B. durch Unreinheit des verwendeten Wassers entstehen können, verdeckt.

Nach dem Gesagten ist es auch klar, daß der Außendruck, der auf der Saugspitze des Kalorimeters lastet, z. B. die Höhe des Quecksilbers über der Saugspitze in den benutzten Näpfen, von Einfluß auf die Ganggröße ist. Da die bei der Messung benutzten Näpfe stets verschieden hoch mit Quecksilber gefüllt sind, können dabei, durch Änderung der Ganggröße, leicht Störungen auftreten. Um nun diese auszugleichen, hatte ich eine einfache Einrichtung getroffen, die gestattete, die Kapillare bei jedem Napf genau gleichtief eintauchen zu lassen. Sie bestand aus einem kleinen Fern-

[1]) C. Dieterici, Wied. Ann. 33 (1888), S. 417.

rohr mit Fadenkreuz, mit dem der Quecksilbermeniskus und eine Skala anvisiert wurden. Durch ein geeignetes Verschieben des Tischchens konnte ich dann gleiche Eintauchtiefe erreichen und auch die größeren Schwankungen des Barometerstandes eliminieren, die nicht ohne Einfluß zu sein scheinen.

Im übrigen war meine Kapillarenlänge nach Dieterici's Angaben so gewählt, daß ein Minimum des Ganges hätte auftreten müssen. Die Gründe für die verhältnismäßige Größe der Gänge bei meinen Messungen müssen also andere gewesen sein.

Von großer Wichtigkeit ist die Reinheit des Zellenwassers. Enthält es auch nur geringe Verunreinigungen, so erniedrigt sich sein Gefrierpunkt. Auf den sehr empfindlichen Eismantel im Inneren des Kalorimeters übt das einen vergrößernden Einfluß aus. Trotz des Nachfüllens des reinsten Wassers[1]) habe ich nie so kleine Gänge bekommen wie Richter. Negative Gänge, die nur im Anfang manchmal auftraten, zeigten stets ein Anstoßen des Eismantels an. Mir scheint neben der Reinheit des Wassers noch ein anderer Umstand wichtig, nämlich der Einfluß der Strahlung. Und zwar ist ihr nicht nur etwaige Vergrößerung des Ganges zuzuschreiben, sondern auch ein größerer Teil der Störungen, der Gangschwankungen. Das äußere rohe Eis ist sehr schmutzig, besitzt also einen tieferen Schmelzpunkt als 0°. Durch Leitung teilt sich diese Temperatur der Glaszelle und deren Eismantel mit. Ist nun die Wasserschicht zwischen dem Eismantel der Glaszelle und dem Kalorimeter nicht genügend dick, um die auftretende Strahlung ganz zu absorbieren, so beeinflußt diese den Eismantel im Kalorimeter. Meine Standgefäße waren ziemlich eng, und so konnte die Strahlung sicherlich teilweise durch die verhältnismäßig dünne Wasserschicht dringen. Ich habe noch öfters deutlich den Einfluß der Strahlung beobachtet. Als eines Tages der Zelleneismantel unten und oben dünn geworden war und nach der von Richter angegebenen Methode mit Kochsalz nachgebildet wurde, traten, obwohl sofort nach der Ausführung das Salz mit mehreren Litern Wasser herausgespült wurde, in den

[1]) Bei einer elektrischen Leitfähigkeitsmessung, angestellt an unausgekochtem Wasser, maß ich $1{,}5 \cdot 10^{-6}$, in guter Übereinstimmung mit den Angaben für reines Wasser.

beiden nächsten Tagen Vergrößerungen des Ganges und Störungen auf, die von selbst wieder verschwanden. Hier waren offenbar infolge von Spuren von Salz, die zurückgeblieben waren, die Störungen durch Strahlung besonders stark geworden. Sobald die Eisdecke oben auf dem Wasser nicht mehr dick genug war oder eine Lücke zeigte, traten Gangschwankungen auf. Auch diese Erscheinungen lassen sich nur durch Strahlung, die durch Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Deckelgefäß bedingt ist, erklären. Ich habe deshalb, um Störungen zu vermeiden, während der ganzen Messungen die Eisdecke kontrolliert und, wenn nötig, verstärkt. Zum Schluß sei noch eine andere Beobachtung erwähnt. Die Ganggröße stieg, obwohl etwa alle 8—14 Tage (manchmal noch öfter) das Zellenwasser erneuert wurde, langsam an. Erklären läßt sich dies durch das Anwachsen des Eismantels der Zelle, wodurch die Wasserschicht noch dünner wurde.

Nachdem die Ursachen der Störungen einmal erkannt waren, konnten sie stets bald beseitigt werden. Die Größe der Gänge verursachte keinen eigentlichen Fehler, — erst ihre Inkonstanz würde das tun — so daß ich davon absah, einen zeitraubenden Umbau vorzunehmen. Die Kalorimeter haben monatelang gut funktioniert.

c) Die Erhitzungsapparatur.

Die Erhitzungsapparatur war dieselbe, wie sie schon Richter konstruiert und beschrieben hat. Ich habe nur ganz unwesentliche Änderungen angebracht. So wurde an dem elektrischen Ofen, in dem ich die Legierung vor der Messung anheizte, ein Lot angebracht. Das hatte den Vorteil, daß der Ofen stets senkrecht gehalten werden konnte, auch wenn der Kalorimeterverschluß nicht ganz horizontal saß. Die Kalorimeterverschlüsse waren genau so gebaut, wie die Richters, die dann später auch Dippel benutzt hat, nur nahm ich statt Vulkanfiber Hartgummi, das sich durch die Feuchtigkeit nicht verzog. Die Fallvorrichtung, durch welche die Legierung aus dem Ofen herausbefördert wird, habe ich dagegen abgeändert. Ein elliptisches Messingrohr, in welches Thermometer und Legierung gerade hineingehen, trägt unten einen leicht beweglichen Deckel, der um eine zur großen Achse der Ellipse

parallele Tangente drehbar ist. Durch seine eigene Schwere klappt dieser Deckel herab. Um ihn schließen zu können, ist an der der Drehachse entgegengesetzten Seite ein kleiner Vorsprung angebracht, um den ein am Messingrohr befestigter, drehbarer Haken greift. Dieser Haken ist als Winkelhebel ausgebildet. An dem einen Hebelarm greift eine Zugfeder aus Stahldraht so an, daß sie mittelst des Hakens den Deckel geschlossen hält. Der andere Arm dient zur Auslösung des Verschlusses. Durch einen leichten Zug an der dort nach oben aus dem Ofen herauslaufenden Schnur wurde der Deckel freigegeben und klappte herunter. Die Legierung, die mit der Spitze auf dem Deckel stand, glitt dann aus dem Verschluß heraus. Die Fallvorrichtung wurde in derselben Weise wie bei Richter durch den Mechanismus, der Ofen- und Kalorimeterverschluß öffnete, gleichzeitig mit diesen betätigt. Die Aufhängung der Vorrichtung im Ofen war zentral; durch zwei eingepaßte Vulkanfiberringe war sie vor Berührung mit der Ofenwand geschützt. Getragen wurde sie von einem starken Draht, der durch den oberen Verschluß des Ofens hindurchging. Eine einfache Klemmschraube hielt sie fest und gestattete die Verschiebung in jede beliebige Lage im Ofen.

d) Ausführung einer Messung.

Es sei hier einmal der ganze Verlauf einer Messung beschrieben. Die gewogene Legierung wurde in den Ofen gebracht. Während die Näpfe am Kalorimeter gewechselt wurden, um den Gang vor der Messung zu bestimmen, heizte ich den elektrischen Ofen mit 5 Amp. 15 Minuten vor. Dann wurde die Stromstärke auf ungefähr 2,3 Amp. gehalten und so mit einem kontinuierlich veränderlichen Widerstand feiner reguliert, daß zur Zeit des nächsten Napfwechsels die Temperatur im Ofen mindestens 5 Minuten auf $^1/_{10}{}^0$ konstant war. Nun wurden wieder die Näpfe gewechselt, und die eigentliche Messung konnte beginnen. Der elektrische Ofen wurde auf den Kalorimeterverschluß gesetzt, noch einmal die Temperatur abgelesen, und zu genau bestimmter Zeit wurde der Verschluß ausgelöst. Die Legierung fiel ins Kalorimeter, der Ofen wurde rasch abgehoben, worauf sich der Kalorimeterverschluß selbsttätig schloß. Nach einer Stunde wurden,

während die Legierung im Kalorimeter blieb, die Näpfe gewechselt zur Bestimmung des Ganges in der Nachperiode, die ebenfalls eine Stunde dauerte.

Richter und auch Dippel nahmen zur Prüfung des Kalorimeters eine doppelte Vorperiode zur Gangbestimmung. Wegen praktischer Schwierigkeiten (Entfernung und Verschiedenheit der Temperatur des Messungs- und des Wägeraums) war es nicht möglich, daran festzuhalten. Ich mußte also dafür sorgen, daß die Kalorimeter zu den festgelegten Zeiten störungsfrei waren. Dies wurde vorher durch tagelange Gangbestimmungen festgestellt, und später wurden von Zeit zu Zeit solche Gangbestimmungen eingeschoben. Außerdem machte ich Vor- und Nachperiode der Zeit der eigentlichen Messung gleich. Für alle Messungen wählte ich eine Abkühlungszeit von genau einer Stunde. Nach Vorversuchen, die ich anstellte, schien das die geeignetste Zeit. Man muß bei Heuslerschen Legierungen vorsichtig sein und die Messungen immer in derselben Weise ausführen, da es vielleicht möglich wäre, daß bei längerem Verweilen auf 0° unter Umständen Umlagerungen vor sich gehen, welche die spezifische Wärme fälschen könnten. Ob diese Befürchtungen im besonderen Falle richtig sind, müßten genauere Untersuchungen erweisen.

Die Quecksilbernäpfe, die ich zur Messung benutzte, wurden auf einer genauen Wage gewogen. Aus diesen Daten konnte dann in Verbindung mit den übrigen die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgen, wie sie im folgenden auseinandergesetzt ist.

e) Berechnung der spezifischen Wärme aus den Versuchsdaten; Genauigkeit der Messungen.

Wir bringen einen Körper von der Masse m, mit der uns unbekannten spezifischen Wärme c, nachdem wir ihn auf die Temperatur t^0 erwärmt haben, ins Eiskalorimeter. Q sei die durch den Gang schon korrigierte, bei der Messung eingesaugte Quecksilbermenge in Gramm. Sie stellt ein Äquivalent der eingebrachten Zahl von Kalorien dar. Kennen wir noch D, die Anzahl Gramm Quecksilber, die einer abgegebenen mittleren Kalorie zwischen 0° und 100° (c_{0-100}) entsprechen, so stellt $\frac{Q}{D}$ die Anzahl der Ka-

lorien dar, die von dem erwärmten Versuchskörper ins Kalorimeter gebracht wurden. Daraus leitet sich in einfachster Weise der Wert der spezifischen Wärme aus deren Definition ab:

$$c = \frac{Q}{D \cdot m \cdot t}.$$

Dieterici[1]) hat D zu 0,015491 g bestimmt. Diesen Wert verwandte ich zur Berechnung. Im übrigen nahm ich noch eine Umrechnung vor. Als Einheit wählte ich nicht die mittlere Kalorie c_{0-100}, sondern nach dem Vorschlag von E. Warburg[2]) die 15°-Kalorie (c_{15}). U. Behn[3]) hat das Verhältnis von c_{0-100} zu c_{15} gemessen. Als Umrechnungsfaktor ergibt sich $B = 1{,}002$, wenn man noch für den von Behn benutzten Wert von c_{0-100} (Mittelwert von Schuller und Wartha und von Velten) den Dietericischen einsetzt. Mit dieser Zahl ist also das obige Resultat zu multiplizieren, um die spezifische Wärme in der 15°-Kalorie zu erhalten.[4])

Um die Genauigkeit der Messungen möglichst groß zu machen, mußten einmal die Versuchsbedingungen möglichst günstig gewählt werden, andererseits alle Korrektionen von Einfluß, wie die des Thermometers und des Gewichtssatzes, berücksichtigt werden. Eine Korrektion der eingesogenen Quecksilbermenge wegen der Annäherung des geheizten Ofens an das Kalorimeter während der Messung nahm ich nicht vor, da durch Versuche festgestellt wurde, daß die Annäherung des Ofens bei der Kürze der Zeit, während der er sich über dem geöffneten Kalorimeter befand, ohne meßbaren Einfluß auf das Kalorimeter war.

Über die Wahl der Versuchsbedingungen und die Genauigkeit der Messungen gab die folgende einfache Fehlerbetrachtung Auskunft. Bezeichnen wir mit Δc den bei der Bestimmung der spezifischen Wärme c gemachten Fehler, so setzt sich dieser zusammen aus dem Fehler ΔQ in der Bestimmung der eingesogenen Queck-

---

[1]) E. Dieterici, Ann. d. Phys. 16 (1905), 593.

[2]) E. Warburg, Referat über die Wärmeeinheit, Phys. Zeitschr. 1 (1900), 171.

[3]) U. Behn, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1 (1905), 72.

[4]) Neuerdings hat E. Griffith, Proc. Phys. Soc. London 26 (1913), 1, D zu 0,015486 bestimmt.

silbermenge Q, aus dem Fehler $\varDelta t$ in der Temperaturmessung und aus dem Fehler $\varDelta m$ in der Bestimmung der Masse m.

Nach den Methoden der Fehlerrechnung ergibt sich durch logarithmisches Differenzieren[1]) aus der Gleichung auf S. 20 für den maximalen prozentualen Fehler von c folgenden Ausdruck:

$$\frac{\varDelta c}{c} \cdot 100 = \varDelta c_{\text{proz}} = 100 \cdot \left[\frac{\varDelta m}{m} + \frac{\varDelta t}{t} + \frac{\varDelta Q}{Q}\right].$$

Es handelte sich also darum, die Versuchsbedingungen so zu wählen, daß die Quotienten in der Klammer möglichst klein wurden. Dazu mußten einmal die Fehler $\varDelta m$, $\varDelta t$ und $\varDelta Q$ so klein als möglich gemacht werden, m, t und Q selbst aber möglichst groß.

Betrachten wir zuerst einmal $\varDelta m$, $\varDelta t$ und $\varDelta Q$. Ihre Größe ist abhängig von der Güte der verwandten Meßinstrumente.

Der Fehler $\varDelta m$ in der Bestimmung der Masse betrug bei Verwendung einer guten Wage und eines genau korrigierten Gewichtsatzes 0,0001 g.

Für den bei der Temperaturmessung gemachten Fehler $\varDelta t$ können wir etwa $0{,}1^0$ ansetzen. Es entspräche dies wohl der größten Differenz zwischen der Temperatur einzelner Teile der Legierung und der Angabe des Thermometers, das sich direkt neben der Legierung im Heizgefäß befand und sie berührte. Das benutzte Thermometer war ein Präzisionsinstrument mit Korrektionstabelle der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, bei dem noch $^1/_{100}{}^0$ leicht zu schätzen war. Ablesungsfehler konnten also gegen den Fehler bei der Messung selbst vernachlässigt werden.

Der Fehler $\varDelta Q$ endlich stammt lediglich aus der Unsicherheit der Gangbestimmungen, denn der bei der Wägung der Quecksilbernäpfe auftretende Fehler konnte bei Verwendung einer guten Wage dem ersteren gegenüber vernachlässigt werden. Aus den Gangbestimmungen ergab sich dann als maximaler Fehler $\varDelta Q =$ etwa 0,001 g.

Waren so $\varDelta m$, $\varDelta t$ und $\varDelta Q$ für die Apparatur gewissermaßen gegebene Größen, so konnten wenigstens m und t innerhalb ge-

---

[1]) s. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 1914 S. 7 u. 8.

wisser Grenzen noch frei gewählt werden. Q, die eingesogene Quecksilbermenge, ist allerdings als Funktion der Masse m und der Erhitzungstemperatur t nicht mehr frei wählbar, denn sie stellt ja ein Äquivalent der ins Kalorimeter gebrachten Wärmemenge dar und wächst also wie diese mit m und t. Masse und Erhitzungstemperatur waren demnach zur Verkleinerung des Fehlers in der spezifischen Wärme möglichst groß zu wählen. Für m war 15—16 g der günstigste Wert, da bei größerer Masse die Abkühlungszeit verlängert werden mußte, wodurch leicht Störungen im Funktionieren der Kalorimeter größeren Einfluß gewannen. Auch für die Temperatur war durch die Alterung bei 80° eine obere Grenze gesetzt. Die gesamten Messungen wurden deshalb bei $t = 71^0$ ausgeführt.

Q betrug dann bei dieser Masse und Temperatur rund 1,9 g.

Aus den gegebenen Daten läßt sich nun leicht der maximale prozentuale Fehler einer Messung bestimmen.

$$\varDelta c = 100 \cdot \left[\frac{0{,}0001}{15} + \frac{0{,}1}{71} + \frac{0{,}001}{1{,}9}\right] \%$$

oder

$$\varDelta c = (0{,}0007 + 0{,}14 + 0{,}05)\,\%$$

Der erste Summand stellt den durch die Unsicherheit der Massenbestimmung in die Bestimmung der spezifischen Wärme eingehenden Fehler dar. Er ist, wie ersichtlich, völlig zu vernachlässigen, selbst wenn der Fehler in der Wägung noch zehnmal größer, also 1 mg wäre. Die Bestimmung der Masse brauchte demnach höchstens mit der Genauigkeit von 1 mg vorgenommen zu werden. Trotzdem wurde sie, da sie zur Dichtebestimmung genauer bekannt sein mußte, bis auf $^1/_{10}$ mg bestimmt.

Die Wägung der Quecksilbernäpfe wurde, weil der durch den dritten Summand dargestellte Fehler bei der Gangbestimmung schon sehr groß ist, sehr sorgfältig vorgenommen.

Der Fehler in der Temperaturmessung endlich hat den größten Einfluß auf die Genauigkeit der Messung. Durch Konstanthalten der Temperatur im Ofen kurz vor und während der Messung wurde er noch möglichst verkleinert. Stets gelang es mir, mindestens 5 Minuten die Temperatur auf $^1/_{10}{}^0$, oft auch mehrere Minuten auf $^1/_{100}{}^0$ konstant zu halten.

Unter den ungünstigsten Verhältnissen erhalten wir also als maximalen Fehler bei der Bestimmung der spezifischen Wärme:

$$\varDelta c_{max} = \pm 0{,}19\,\%.$$

Den mittleren Fehler erhalten wir, wenn wir die mittleren Fehler $\varDelta t = 0{,}05^0$ und $\varDelta Q = 0{,}005$ g setzen. Es ist dann

$$\varDelta c = \pm 100 \sqrt{\left(\frac{0{,}05}{71}\right)^2 + \left(\frac{0{,}0005}{1{,}9}\right)^2}$$

und damit der mittlere Fehler einer Messung

$$\varDelta c = \pm 0{,}08\,\%.$$

Wie nun die im folgenden angeführten Messungen zeigen, ist die Genauigkeit der einzelnen Messungen indessen noch etwas größer. Sie konnte nämlich schließlich, nachdem die Kalorimeter in Ordnung gebracht waren, noch experimentell geprüft werden. Zu dem Zweck wurde eine Reihe von Messungen an abgeschreckten Heuslerschen schmiedbaren Aluminium-Manganbronzen vorgenommen. Um keine Störungen durch die Meßmethode, die in gewissem Sinne eine Abschreckung darstellt, hineinkommen zu lassen, wurden sie zwischen zwei Messungen stets von neuem in der oben beschriebenen Weise abgeschreckt. Indessen ergaben auch zwei Messungen, ohne dazwischenliegendes Abschrecken ausgeführt, befriedigende Übereinstimmung. Bei einer Legierung erhielt ich nacheinander die folgenden Werte: 0,10966, 0,10962 und 0,10960; bei einer zweiten: 0,10949, 0,10953 und 0,10958. Die Ergebnisse unterscheiden sich erst in der fünften Dezimale, also nur um rund 0,05 %. Dabei ist aber noch zu beachten, daß man beim Abschrecken kaum genau denselben Zustand wieder trifft, so daß auch dadurch noch Differenzen auftreten können. Die durch die Methode erzielte Genauigkeit reichte hin, die in Betracht kommenden Fragen zu lösen, da die entscheidenden Änderungen schon in der vierten Dezimale auftreten.

Wie aus Tabelle 1 (S. 26) zu ersehen ist, sind mit Ausnahme der beiden letzten bei allen Alterungstemperaturen Parallelalterungen an je einem zweiten Stück derselben Art durchgeführt worden. Da in Analogie zu den magnetischen Nachwirkungen[1])

[1]) E. Take, Göttinger Abhandl. a. a. O. S. 86; E. Gumlich, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), 535.

solche thermischer Art zu befürchten waren, konnten zur Festlegung eines Wertes in den einzelnen Alterungsstadien nicht mehrere Messungen hintereinander ausgeführt werden, da dadurch der Alterungsvorgang durch zu lange Unterbrechung möglicherweise gestört werden konnte. Auch war ein Einfluß der Meßmethode, wie schon oben erwähnt, bei mehrmaliger Ausführung nicht ausgeschlossen. Vorversuche, zur Aufhellung dieser Fragen unternommen, ergaben kein klares Bild. Die Parallelalterungen dienten also dazu zu prüfen, inwieweit Gesetzmäßigkeiten die Alterungserscheinungen beherrschen.

2. Die Dichtebestimmungen.

Es handelte sich darum, durch die Messungen den Alterungsvorgang möglichst wenig zu stören. Deshalb mußten auch die Dichtebestimmungen rasch ausgeführt werden. Zur Bestimmung wandte ich das archimedische Prinzip an. Die Legierung wurde in ein wassergefülltes, starkwandiges Reagenzglas gebracht und mit einer Wasserstrahlpumpe von Luftblasen befreit. Inzwischen glühte ich einen feinen Platindraht aus, der unten eine geeignete Schlinge trug, und brachte das Wassergefäß mit reinem destilliertem Wasser in den Wagekasten. Die Legierung wurde dann, ohne daß sie durch die Luft kam, unter Wasser in die Schlinge gebracht. Waren trotzdem noch Luftbläschen durch Anfassen hängen geblieben, so wurden sie mit einem Pinsel entfernt. Auf die durch solche Bläschen entstehende Fehlerquelle wurde besonders geachtet. Der zur Aufhängung der Legierung dienende Platindraht ging zur Verminderung der Kapillarität nur einmal durch die Wasseroberfläche hindurch. Bei der eigentlichen Wägung im Wasser handelte es sich darum, die Ungenauigkeit, die durch die Dämpfung im Wasser entsteht, möglichst klein zu machen. Deshalb schlug ich den folgenden Weg ein: Es wurde bei der Wägung der Reiter allmählich so verschoben, daß sich die Wage auf den vorher bestimmten Nullpunkt einstellte. Dann war ich unter Berücksichtigung des durch das Wasser gegen die Bewegung der Wage geleisteten Widerstandes bereits über die richtige Einstellung hinaus. Nun wurde der Reiter noch um 2—3 Teilstriche weiter verschoben

und von hier ab näherte ich mich durch langsame Reiterverschiebung von der entgegengesetzten Seite der vorher bestimmten Nullage. Natürlich mußte ich wegen der Dämpfung wieder etwas darüber hinausgehen, bis sich die Wage auf den Nullpunkt einstellte. Das Mittel aus den Werten beider Einstellungen der Wage auf den Nullpunkt ergab dann das von dem Einfluß der Dämpfung einigermaßen befreite Gewicht in Wasser. Nun mußte das Gewicht und der Gewichtsverlust des Aufhängedrahtes ermittelt werden. Das geschah durch eine zweite, entsprechende Wägung des Drahtes in Wasser ohne die Legierung, die also sofort die vorzunehmende Korrektion ergab. Da die Temperatur des verwandten Wassers genau bekannt sein muß, wurde sie mit einem guten Thermometer bis auf $^1/_{10}{}^0$ bestimmt. Die Dichte wurde dann nach der folgenden Formel[1]) ermittelt:

$$s = \frac{m}{w}(d_t - \lambda) + \lambda .$$

Es bedeutet darin:

d_t die Dichtigkeit des Wassers, welches zur Messung diente; sie wurde für die beobachtete Temperatur einer Tabelle entnommen;

$\lambda = 0{,}0012$ den Mittelwert der Luftdichtigkeit;

m das Gewicht der Legierung in Luft;

w den Gewichtsverlust der Legierung in Wasser, berechnet aus der Differenz des Gewichts in Luft und in Wasser;

s die Dichte zwischen 10^0 und 20^0, bezogen auf das Vakuum und Wasser von 4^0.

Die durch diese Methode erhaltene Genauigkeit genügte für den vorliegenden Zweck. Bei zwei Messungen, die ich an derselben Legierung an zwei verschiedenen Tagen vornahm, erhielt ich die Werte 7,1899 und 7,1889 und bei einer zweiten Legierung 7,1896 und 7,1894. Im allgemeinen dürfte der Fehler etwa eine Einheit der dritten Dezimale als obere Grenze betragen.

---

[1]) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 1914 S. 76.

3. Messung der Koerzitivkraft.

Diese Messungen, die mit Ausnahme der Alterung bei 262° nur am Ende der Messungsreihen ausgeführt wurden, hatten den Zweck, eine gewisse Kontrolle über den Verlauf der Alterung zu üben. Sie konnten nämlich zum Vergleich mit den entsprechenden Messungen bei E. Take dienen und die Frage beantworten, ob die Umwandlungen so verlaufen sind, wie bei dessen Untersuchungen.

Ferner konnten sie dazu dienen, im Zusammenhang mit den Dichtebestimmungen, die Frage nach der Abhängigkeit der Koerzitivkraft von der Komplexbildung zu lösen.

Die Koerzitivkraft wurde magnetometrisch gemessen nach Erreichung eines maximalen Feldes von ∼ 1000 Gauß. Dabei wurde größere Genauigkeit als 1 Gauß nicht angestrebt. In Bezug auf Apparatur und Methode verweise ich auf die schon oben angeführte Dissertation von A. Semm, dem ich auch an dieser Stelle für die Anleitung zu den Messungen und die Ausführung von drei derselben einen herzlichen Dank aussprechen möchte.

IV. Tabellarische Zusammenstellung der Meßresultate.

Tabelle 1.

Alterungstemperatur und Dauer der einzelnen Versuchsreihen.

Bezeichnung der Versuchsprobe	Alterungsmittel	Alterungstemperatur	Maximale Alterungsdauer in Stunden
1a	Benzol	80°	4000
1b			3000
2a	Xylol	140°	1000
2b			1000
3a	Nitrobenzol	209°	1000
3b			540
4	benzoesaures Isoamyl	262°	250
5	Anthracen	351°	150

Tabelle 2.

Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 1a bezw. 1b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 80°.

Alterungsdauer in Stunden	Spezifische Wärme von 1a	Spezifische Wärme von 1b	Dichte von 1a	Dichte von 1b
0	0,10 958	0,10 952	7,1825	7,1838
25	0,10 967	—	7,1753	—
45	—	0,10 954	—	7,1815
100	0,10 973	0,10 964	7,1826	7,1892
300	0,10 949	—	7,1896	7,1902
500	0,10 960	0,10 951	7,1917	7,1904
750	0,10 971	—	7,1853	7,1868
900	0,10 958	0,10 944	7,1866	7,1892
1000	0,10 967	0,10 945	7,1874	7,1883
1200	—	—	7,1862	—
1300	—	0,10 971	—	7,1867
1400	0,11 029	0,10 971	7,1887	7,1913
1600	0,10 963	0,10 948	7,1900	7,1913
2015	0,11 177	0,10 945	7,1877	7,1838
2100	0,10 963	—	7,1927	—
2200	0,10 969	0,10 905	7,1945	7,1872
2500	0,10 957	0,10 963	7,1897	7,1894
3000	—	0,10 953	7,1827	7,1864
3500	0,10 980	—	7,1892	—
4000	0,10 954	—	7,1843	—

Tabelle 3.

Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 2a bezw. 2b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 140°

Alterungsdauer in Stunden	Spezifische Wärme von 2a	Spezifische Wärme von 2b	Dichte von 2a	Dichte von 2b
0	0,10 969	0,10 933	7,1889	7,1894
2,5	0,10 935	0,10 938	7,1879	7,1939
5	0,10 924	0,11 040	7,1912	7,1939
10	0,10 909	0,10 934	7,1939	7,1925
15	0,10 925	—	7,1935	—
17,5	—	0,10 919	—	7,1968
25	0,10 922	0,10 905	7,1947	7,1965
50	0,10 901	0,10 913	7,1972	7,1994
100	0,10 910	0,10 970	7,1985	7,2033
250	0,10 922	—	7,1974	—
265	0,10 936	0,10 879	7,1994	7,1965
500	0,10 817	0,10 920	7,1977	7,2002
1000	0,10 888	0,10 898	7,2002	7,2019

Tabelle 4.

Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 3a bezw. 3b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

Alterungstemperatur: 209°.

Alterungsdauer in Stunden	Spezifische Wärme von 3a	Spezifische Wärme von 3b	Dichte von 3a	Dichte von 3b
0	0,10 955	0,10 923	7,1921	7,1870
2,5	0,10 917	0,10 931	7,2006	7,1935
5	0,10 845	0,10 869	7,2001	7,1948
7,5	0,10 863	0,10 850	7,1975	7,1972
10	0,10 843	0,10 844	7,1994	7,1978
15	0,10 855	0,10 857	7,1999	7,1969
30	0,10 899	0,10 880	7,2124	7,2069
45	—	0,10 883	—	7,2093
50	0,10 873	—	7,2117	—
100	0,10 846	0,10 864	7,2136	7,2115
250	0,10 842	0,10 839	7,2199	7,2121
500	0,10 825	—	7,2176	—
540	—	0,10 857	—	7,2167
1000	0,10 827	—	7,2175	—

Tabelle 5.

Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 4 bezw. 5 sowie Koerzitivkraft der Probe 4 in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 262° bezw. 351°.

Alterungsdauer in Stunden	Spezifische Wärme von 4	Spezifische Wärme von 5	Dichte von 4	Dichte von 5	Koerzitivkr. (Gauß) von Probe 4 Max. Feld: ∼ 1000 G.
0	0,10 932	0,10 959	7,1871	7,1890	—
5	0,10 897	0,10 853	7,1937	7,2095	kaum meßbar
10	0,10 859	0,10 835	7,1939	7,2132	10
20	0,10 887	—	7,2029	—	80
25	—	0,10 819	—	7,2058	—
50	0,10 903	—	7,2083	—	112,5
75	—	0,10 653	—	7,2142	—
100	0,10 860	—	7,2081	—	112,5
150	—	0,10 684	—	7,1921	—
250	0,10 958	—	7,2177	—	178

V. Besprechung der Versuchsergebnisse.

1. Alterungstemperatur 80°.

(Siehe Tabelle 2, S. 27, Fig. 1.)[1]

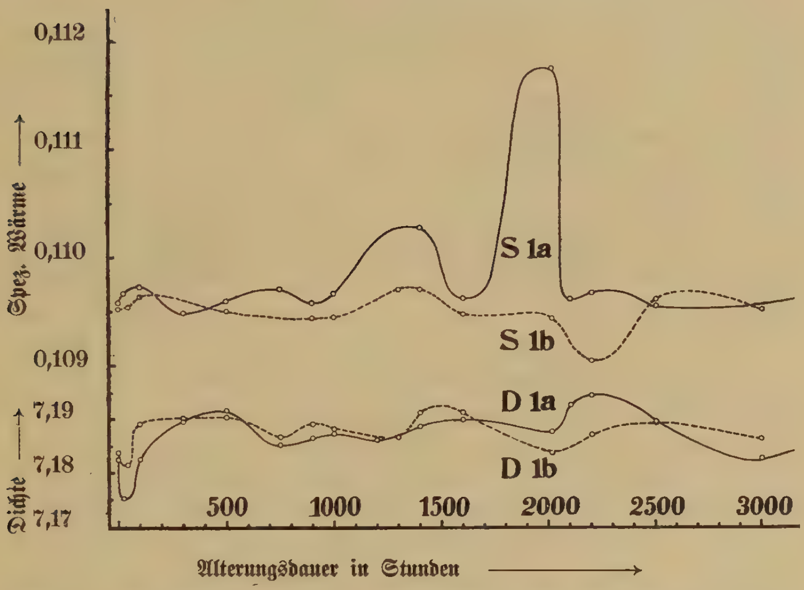


Fig. 1. Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 1 a bezw. 1 b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 80°.

Betrachten wir zunächst einmal den Verlauf der Kurve der spezifischen Wärme von Legierung 1a (Kurve S 1a). Sie zeigt einen sehr unruhigen Charakter. Zuerst sehen wir ein kleines Maximum bei 100 Alterungsstunden, dann ein zweites bei 750 Stunden; bei 1300 Stunden findet sich ein stärkeres Anwachsen der spezifischen Wärme, dem bei 2000 Stunden ein weiteres,

[1] Diese wie auch die zwei folgenden Figuren geben nicht den ganzen beobachteten Verlauf der Alterungskurven wieder. Im Interesse der Klarheit der Darstellung mußten die letzten Punkte wegfallen.

äußerst scharf ausgeprägtes Maximum folgt. Von da an sinkt die spezifische Wärme fast auf den Anfangswert, um dann bei 3500 Stunden nochmals ein — allerdings flaches — Maximum zu erreichen. Nach 4000 Stunden ist der Wert der spezifischen Wärme gleich dem Anfangswert.

Bei Kurve S 1b mußten wegen Störungen am Kalorimeter einige Punkte ausfallen. Indessen zeigt auch diese Kurve denselben unruhigen Charakter, der die erste auszeichnet. Auch hier findet sich zuerst wieder das kleine Maximum bei 100 Stunden; das zweite Maximum bei 750 Stunden konnte aus dem angegebenen Grunde nicht bestimmt werden. Dagegen tritt, genau wie bei Legierung 1a, bei 1300—1400 Stunden ein stärkeres Anwachsen auf. Von dem bei 1a nach 2000 Stunden sich findenden Höchstwert der spezifischen Wärme ist dagegen bei der zweiten Legierung nichts zu sehen.

Es fragt sich, woher das kommt. Sehr leicht möglich ist, daß auch hier, wie von den magnetischen Untersuchungen bekannt ist, die einzelnen Umwandlungen, durch deren Übereinanderlagerung die Alterungskurve entsteht, sich zeitlich etwas gegeneinander verschieben können, was vielleicht schon durch geringe Differenzen in der Zusammensetzung der Legierungen oder in der Vorbehandlung bewirkt werden kann. Auch in der Messungsreihe bei 140° treten ähnlich zu erklärende Erscheinungen auf. Dann liegt möglicherweise das Maximum der spezifischen Wärme der Legierung 1b, welches demjenigen von Legierung 1a bei 2000 Alterungsstunden entspricht, vor oder auch nach 2000 Stunden.

Von dem Punkt 2000 Stunden ab ist auch von dem vorher beobachteten Parallelismus beider Kurven der spezifischen Wärme nichts mehr zu sehen. Legierung 1b wurde noch bis 3000 Stunden gemessen. Der Wert der spezifischen Wärme ist hier nahezu derselbe wie derjenige der ungealterten Probe.

Die Dichteänderungen der beiden Proben 1a und 1b im Verlauf der Alterung zeigen sich ebenso wie die der spezifischen Wärmen Gesetzmäßigkeiten unterworfen, die sich in einem starken Parallelismus bemerkbar machen. Beide Alterungskurven, D 1a und D 1b, sind sehr wellig und haben in dieser Beziehung Ähnlichkeit mit denen der spezifischen Wärmen. Die Gesamtänderung

der Dichte bis zum Ende der Alterung ist nicht sehr groß. Be Legierung 1a beträgt sie nach 4000stündiger Alterung 0,02 %, während die Dichte von Legierung 2b in 3000 Alterungsstunden eine Änderung von 0,04 % erfahren hat.

Die Koerzitivkraftmessung, die nur bei Legierung 1a nach 4000 Alterungsstunden ausgeführt wurde, ergab 0,9 Gauß in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von E. Take, der für 4500 Stunden $0,8_1$ Gauß angibt.

Betrachten wir nun einmal im großen die beiden Kurvenzüge auf ihren inneren Zusammenhang hin, so zeigt sich die merkwürdige Tatsache, daß im allgemeinen einem Minimum der Dichte ein Maximum der spezifischen Wärme entspricht und umgekehrt. Ich will diesen Zusammenhang, der auch noch weiterhin bemerkbar wird, als „Antiparallelismus"[1]) zwischen Dichte und spezifischer Wärme bezeichnen. Von 2000 Alterungsstunden ab ist aber auch hier die Gesetzmäßigkeit aufgehoben.

2. Alterungstemperatur 140°.

(Siehe Tabelle 3 auf S. 27 u. Fig. 2.)

Diese wie auch alle folgenden Alterungen weichen in ihrem Typus von der schon besprochenen Alterung bei 80° ab. In welcher Weise die einzelnen Erscheinungen der beiden Typen zusammenhängen, läßt sich natürlich ohne genauere Kenntnis der einzelnen sie bewirkenden Umwandlungen nicht sagen.

Es sei hier zunächst ein anderes Ergebnis vorweggenommen. Es läßt sich nämlich an den Kurven der spezifischen Wärmen und der Dichten feststellen, daß die Alterungsgeschwindigkeit mit steigender Alterungstemperatur wächst; nur bei 262° tritt wieder eine Verlangsamung ein, während die Umlagerungen bei 351° sich wieder sehr rasch vollziehen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von E. Take bei den magnetischen Untersuchungen gefundenen völlig überein.

Gehen wir nun zu der speziellen Betrachtung der Alterungsverhältnisse bei 140° über. Auf den ersten Blick scheint hier

---

[1]) „Antiparallelismus" wurde in Anlehnung an den mathematischen Begriff antiparallel gewählt.

kaum eine Übereinstimmung der Parallelalterungen vorhanden zu sein. Sowohl die Kurven der spezifischen Wärmen als die der Dichten zeigen unter sich große Differenzen. Die Erklärung dieser Unterschiede wird wohl in denselben Ursachen zu finden sein, die schon für die Differenzen bei den 80°-Alterungen herangezogen worden sind.

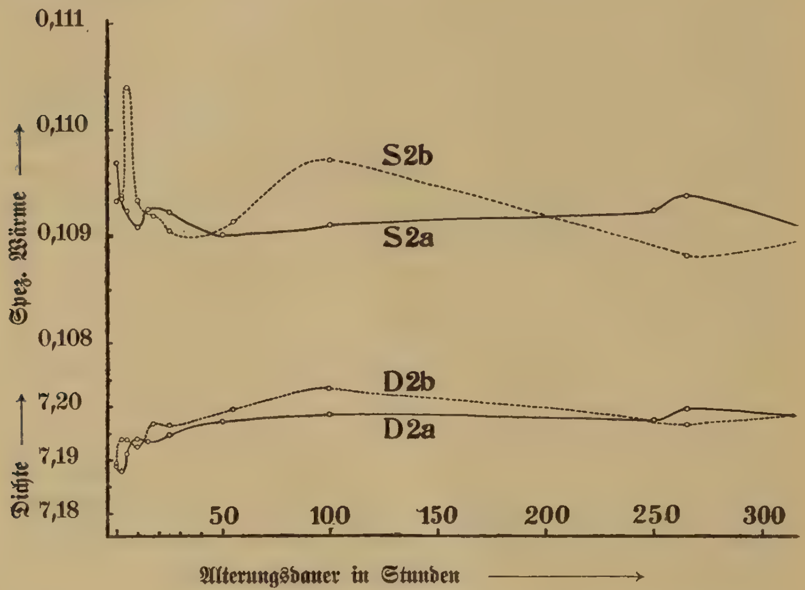


Fig. 2. Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 2a bezw. 2b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 140°.

Betrachten wir zunächst wieder einmal die Änderungen der spezifischen Wärme für sich, und zwar die von Legierung 2a (Kurve S 2a). Im Verlauf der ersten Alterungsstunden fällt die spezifische Wärme stark ab, um bei 10 Stunden ein Minimum zu erreichen. Dann steigt sie bis zu einem flachen Maximum zwischen 15 und 25 Stunden, um schließlich — bei 50 Stunden — noch tiefer als vorher herabzusinken. Nach 265 Alterungsstunden findet sich wieder ein stärkeres Maximum, dem nach 500stündiger

Alterung der tiefste bei dieser Legierung gefundene Wert der spezifischen Wärme folgt. Gegen Schluß der Alterung steigt auch die Kurve wieder an. Im allgemeinen ist also auch hier der Verlauf der Änderungen der spezifischen Wärme sehr wellig und gemahnt so an die 80°-Alterung, doch ist sie vor dieser vor allem durch den starken Abfall gleich am Anfang ausgezeichnet.

Bei Legierung 2b (Kurve S 2b) findet sich gleich zu Anfang der Alterung ein sehr spitzes Maximum. Von der fünften Alterungsstunde ab ist dann aber der Verlauf der Kurve wieder dem von Legierung 2a ähnlich. Auf einen starken Abfall folgt zwischen 17½ und 25 Stunden ein ausgeprägter Wendepunkt, der dem Maximum der Kurve 2a bei etwa 20 Stunden entsprechen dürfte. Nach dem Minimum bei 25 Stunden folgt bei 100 Stunden ein starkes Maximum. Bei 265 Alterungsstunden erreicht die spezifische Wärme ihren tiefsten Wert, um nach einem Anstieg bei 500 Stunden gegen Ende der Alterung wieder abzufallen.

Wenn nun auch die beiden Messungsreihen größere Unterschiede aufweisen, so können wir doch, im Zusammenhang mit den beiden folgenden Alterungen bei 209° und bei 262°, feststellen, daß die Kurve S 2a jedenfalls den gewöhnlichsten Typus einer Alterungskurve der spezifischen Wärme zwischen 80° und 262° darstellt.

Es gilt nun noch einiges über die Änderungen der Dichten zu sagen. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß sich entsprechend der Verschiedenheit der Kurven der spezifischen Wärmen bei den untersuchten Legierungen auch an den Kurven D 2a und D 2b der Dichten sich Verschiedenheiten bemerkbar machen. Bei Legierung 2a steigt nach einem kleinen Minimum am Anfang die Dichte rasch an und erreicht nach einem äußerst flachen Maximum bei 110—120 Stunden noch ein neues, etwas höheres Maximum bei 265 Stunden, um dann noch einmal herabzusinken. Am Ende der Alterung bei 1000 Stunden findet sich der höchste bei dieser Legierung gemessene Wert der Dichte. Die gesamte Dichteänderung beträgt 0,16 %. Dic Kurve der Dichten für Legierung 2b steigt dagegen gleich an und erreicht ebenfalls nach kleinen Schwankungen schon bei 100 Stunden das erste Maximum. Dann fällt auch sie wieder ab, um bei 1000 Stunden nahezu

das erste Maximum wieder zu erreichen. Die Gesamtänderung der Dichte im Laufe dieser Alterung beträgt 0,17 %.

Die Koerzitivkraftmessungen, an beiden Legierungen nach 1000 stündiger Alterung ausgeführt, ergaben eine gute Übereinstimmung unter sich und mit den entsprechenden Messungen von E. Take. Legierung 2a besaß eine Koerzitivkraft von 5,6 Gauß, während 2b eine solche von 5,3 Gauß hatte.

Wir können nun fragen, inwieweit die vorher bei der 80°-Alterung festgestellte Gesetzmäßigkeit, der Antiparallelismus zwischen spezifischer Wärme und Dichte, auch hier gilt. Dabei ziehen wir die Legierung 2a in Betracht. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme des ersten flachen Minimums der Dichte bis zur 50. Alterungsstunde die Kurve S 2a der spezifischen Wärme eine Art Spiegelbild der Dichtekurve D 2a ist. Von 50 Alterungsstunden ab geht dann die Dichteänderung der Änderung der spezifischen Wärme parallel. Bei Legierung 2b sind die Zusammenhänge nicht so klar erkennbar.

An dieser Stelle sei auch noch einiges über die schon oben angeführten Messungen Dippels an Heuslerschen Legierungen gesagt. Sie wurden ja an entsprechendem Material ausgeführt, das ebenfalls bei 140° gealtert wurde, zeigen aber doch erhebliche Differenzen gegen meine Messungen. In bezug auf die Alterungsvorgänge sind sie allerdings kaum vergleichbar, da Dippel nur sehr wenig Punkte (drei, bei 0, 25 und 100 Alterungsstunden) gemessen hat. Aber auch der absolute Wert der spezifischen Wärme ist um rund 2 % kleiner als der meinige. Die Verschiedenheit könnte sich erklären lassen, wenn die spezifische Wärme Heuslerscher Aluminium-Manganbronzen sich als stark temperaturabhängig erwiese. Dippel maß nämlich die spezifische Wärme zwischen rund 50° und 0°, während meine Meßtemperatur bei 70° lag. Eigene Messungen bei 50° ergaben jedoch eine viel geringere Temperaturabhängigkeit, als zur Erklärung der obigen Differenz nötig wäre. Das Mittel aus vier Messungen an einer Legierung ergab $c_{0-50} = 0{,}10913$. Dieselbe Legierung hatte bei 70° die spezifische Wärme $c_{0-70} = 0{,}10969$. Die Werte differieren also nur um 0,5 %.

Möglicherweise ließe sich eine Erklärung der Unterschiede zwischen Dippels Messungen und meinen darin finden, daß entweder die von Dippel untersuchten Legierungen eine von meinen abweichende Zusammensetzung besaßen oder durch irgendwelche unbeabsichtigte thermische Vorbehandlung eine Änderung erfahren haben, die vielleicht geringere Reversibilität herbeiführte.

3. Alterungstemperatur 209°.

(Siehe Tabelle 4 auf S. 28 u. Fig. 3.)

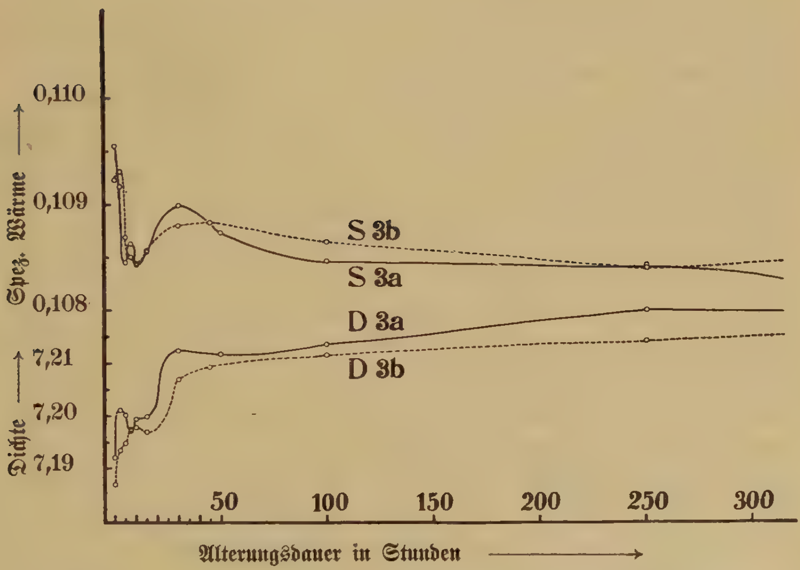


Fig. 3. Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 3a bezw. 3b in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 209°.

Die beiden Messungsreihen an den Proben 3a und 3b stimmen gut miteinander überein, von kleinen Besonderheiten und Verschiebungen abgesehen. Zugleich prägt sich der schon bei der vorigen 140°-Alterung in Kurve S2a erkannte Typus der Änderung der spezifischen Wärme hier noch stärker aus.

Wieder ist zu Anfang ein starker Abfall zu bemerken (bei S 3b findet sich ein kleines Maximum wie bei S 2b). Bei $7^1/_2$ Stunden tritt dann bei Legierung 3a ein scharfes, kleines Maximum auf, dem bei 30 Alterungsstunden ein größeres folgt. Von da ab verläuft die Kurve S 3a langsam sinkend zu immer kleineren Werten. Die Kurve S 3b zeigt zwar das Maximum bei $7^1/_2$ Stunden nicht, läuft aber sonst weiter wie die erste Alterungsreihe und sinkt dann ebenfalls langsam bedeutend unter den Anfangswert.

Wenden wir uns nun wieder den Dichten zu. Auch deren Alterungskurven verlaufen in guter Übereinstimmung miteinander. Zuerst findet sich ein Anstieg, dem ein flaches Minimum folgt, darauf wieder ein stärkerer Anstieg. Die Kurve steigt dann noch langsam weiter. Bei Legierung 3a zeigt sich gegen Schluß ein schwaches Abfallen der Dichte, während bei Legierung 3b nach 540 Alterungsstunden, dem Ende dieser Alterung, die Dichte noch ansteigt. Aufmerksam sei noch bei Legierung 3a auf das scharf ausgeprägte Minimum bei $7^1/_2$ Stunden gemacht, das dem Maximum der Kurve S 3a der spezifischen Wärme entspricht. Im übrigen ist der Typus der Dichtekurven der entsprechende wie derjenige bei der Alterungstemperatur 140° von Legierung 2a, nur daß hier die Dichteänderungen quantitativ größer sind. Die Zunahme der Dichte bis zum Ende der Alterung beträgt bei 3a im ganzen 0,35 %, bei 3b dagegen 0,41 %.

Der Antiparallelismus der Kurven der spezifischen Wärmen und Dichten besteht hier bei der Alterungstemperatur 209° nur noch in den ersten 10 Alterungsstunden.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß auch die Koerzitivkraftwerte in der Größenordnung den von Take gefundenen entsprachen. Der Wert betrug bei Legierung 3a nach 1000 Stunden Alterung 137,5 Gauß, bei 3b nach 540 Stunden 175 Gauß.

4. Alterungstemperaturen 262° und 351°.

(Siehe Tabelle 5 auf S. 28 u. Fig. 4.)

Wir kommen nun zu den beiden letzten Alterungen. Es ist nicht mehr viel darüber zu sagen. Aus den Kurven der spezifischen

Wärme sieht man, daß derselbe Typus wie früher in seinen Grundzügen erhalten bleibt. Bei Legierung 4 (Alterungstemp. 262°) ist wieder der charakteristische Abfall am Anfang zu sehen, dann ein jetzt breites Maximum, das bei 50 Stunden liegt. Schließlich findet sich ein weiterer Abfall, dem gegen Schluß der Messungsreihe wieder ein Anstieg folgt, der den Anfangswert der spezifischen Wärme sogar übersteigt.

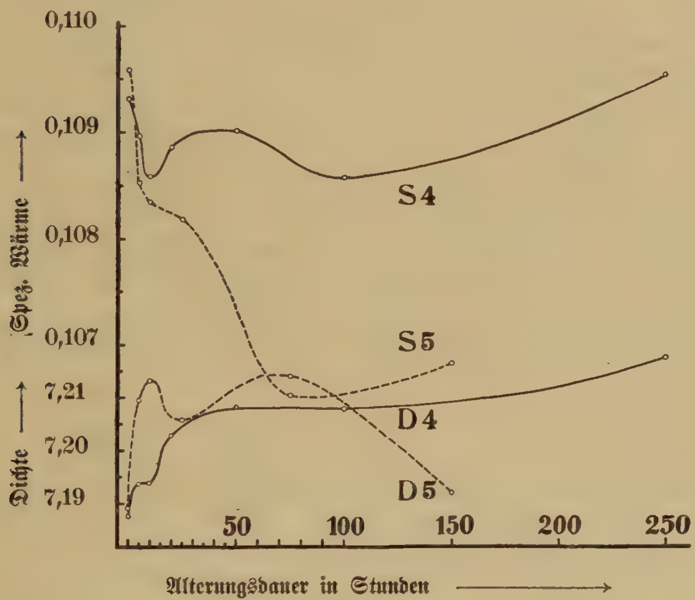


Fig. 4. Spezifische Wärme und Dichte der Versuchsprobe 4 bezw. 5 in Abhängigkeit von der Alterungsdauer. Alterungstemperatur: 262° bezw. 351°.

Auffallende Änderungen der spezifischen Wärme zeigt dann die letzte Messungsreihe bei 351°. Der bisher beobachtete Typus der Alterungskurve läßt sich zwar noch erkennen, aber das sonst stets auftretende Maximum macht sich nur noch in einer Verzögerung des Abfalls bemerkbar. Wichtig ist die Kurve wegen der ganz außerordentlichen Abnahme der spezifischen Wärme. Sie sinkt vom Anfangswert 0,10959 auf 0,10684 nach 150stündiger

Alterung; das ist eine Änderung von beinahe 3 %! Diese Alterung läßt also erkennen, daß bei so hohen Alterungstemperaturen ganz andere Umlagerungen vor sich gehen. Damit bestätigt sie ein schon durch die magnetischen Untersuchungen Takes gefundenes Ergebnis, daß im Gegensatz zur normalen Alterung derart hohe Temperaturen die magnetische Verbindung wieder zerstören.

Auch in bezug auf die Änderung der Dichten tritt nur in der letzten Messungsreihe etwas Neues hinzu. Die Kurve, die zur Alterungstemperatur 262° gehört, zeigt den alten Typus. Zuerst findet sich wieder ein Anstieg, dem bei 10 Alterungsstunden ein Haltepunkt folgt, und schließlich zeigt sich wieder ein stärkerer Anstieg, der sich gegen Ende der Alterung verlangsamt. Die Differenz des Anfangs- und Endwertes beträgt 0,43 %.

Legierung 5 (Alterungstemp. 351°) zeigt im Anfang auch die alte Kurvenform, gegen Schluß der Messungsreihe dagegen fällt die Dichte wieder stark ab, so daß sie nahezu den Anfangswert wieder erreicht. Gesamtänderung der Dichte durch den Alterungsvorgang: 0,04 %.

Auch bei diesen Kurven können wir zwischen Dichte und spezifischer Wärme einen Zusammenhang feststellen. Bei Legierung 4 ist nur in den ersten 10 Alterungsstunden der Antiparallelismus zu bemerken. Bei der Alterung bei 351° läßt er sich qualitativ nahezu durch die ganze Messungsreihe verfolgen. Namentlich ist er am Ende der Alterung wieder gut zu beobachten.

Die Alterung in benzoesaurem Isoamyl (262°) wurde durch Koerzitivkraftmessungen genauer verfolgt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5 S. 28 und Fig. 5. Es stellt sich dabei das Interessante heraus, daß die Änderungen der Koerzitivkraft parallel mit den Dichteänderungen gehen. Die Koerzitivkraft hatte nach 250 Stunden den hohen Wert von 178 Gauß.

Bei Legierung 5 fand ich dagegen nach 150 stündiger Alterung nur den Wert 60 Gauß, während die Alterung in Isoamyl schon nach 100 Stunden 112,5 Gauß zeigte.

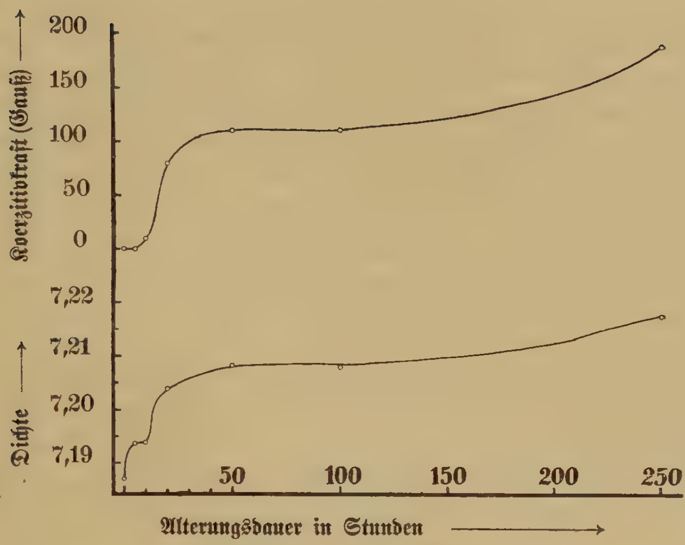


Fig. 5. Koerzitivkraft und Dichte der Versuchsprobe 4.
Alterungstemperatur: 262°.

VI. Theoretische Wertung der Ergebnisse.

Es ist außerordentlich verlockend, aus den erhaltenen Ergebnissen auf die Art der inneren Umwandlungen bei Heuslerschen schmiedbaren Aluminium-Manganbronzen zu schließen, für welche ja durch Heusler, Richarz und Take bereits gute Grundlagen geschaffen sind. Eine genauere Behandlung der Zusammenhänge der einzelnen Umwandlungen und ihrer Ursachen ist indessen augenblicklich noch unmöglich. Es muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, alle die Umwandlungserscheinungen zu klären, indem sie neues Material hinzutragen. Die ganzen Erscheinungen werden sich wohl als Übereinanderlegung verschiedener Umwandlungen erklären lassen, nur daß wir jetzt noch nicht wissen, wieviel solcher Umwandlungen es sind, und welche inneren Vorgänge dazu gehören. Sicher sind es mehr als die zwei, die sich bisher magnetisch nachweisen ließen.

Es steht nach den Untersuchungen einwandsfrei fest, daß die magnetisch bereits erkannten Umwandlungserscheinungen bei schmiedbaren Heuslerschen Aluminium-Manganbronzen einen durchaus gesetzmäßigen Einfluß sowohl auf die spezifische Wärme als auch auf die Dichte haben. Für die spezifische Wärme läßt sich nicht ohne weiteres die Richtung der Änderung angeben, da sie sich mit Alterungstemperatur und -dauer ändert, die Dichte dagegen nimmt im allgemeinen mit steigender Temperatur und Dauer der Alterung zu, doch nimmt sie schließlich, bei ganz hohen Alterungstemperaturen (dritte Umwandlung gleich Dissoziation) wieder ab.

Wir wollen hier nun das Augenmerk auf die Fragen lenken, die im Anfangskapitel aufgeworfen wurden, und daneben noch eine Frage zu lösen suchen, die sich aus den Ergebnissen sehr einfach ablesen läßt.

Es war zunächst (S. 5) die Frage gestellt worden, ob die Magnetisierungselektronen einen Einfluß auf die spezifische Wärme haben. Es schien nach den magnetischen Messungen von E. Take, als könnte mit einer Alterung bei 80° eine Antwort auf diese Frage gegeben werden. Nun ist die Anzahl der Magnetisierungselektronen offenbar durch den Sättigungswert der Magnetisierungsintensität gegeben. Um aber die Antwort auf die obige Frage zu finden, müssen wir zugleich noch berücksichtigen, daß selbst bei der tiefen Alterungstemperatur von 80° die zweite Umwandlung der Komplexbildung zwischen den ausgebildeten Elementarmagneten schon deutlich, wenn auch noch sehr schwach auftritt. Sie macht sich am besten bemerkbar bei kleinen Feldern durch das Auftreten eines scharf ausgeprägten Maximums mit darauffolgender Abnahme der Magnetisierungsintensität. Der Einfluß der Magnetisierungselektronen müßte somit am reinsten durch die vor diesem Maximum gelegenen ansteigenden Werte der Magnetisierung gegeben sein. Mit diesem Teil der Kurven haben wir also den entsprechenden Teil der vorliegenden Kurven zu vergleichen. Offenbar brauchen wir uns dabei aber nicht auf die Alterungstemperatur von 80° zu beschränken, da die obigen Betrachtungen nach den magnetischen Messungen von Take sich sicherlich in ganz analoger Weise auch auf höhere Alterungstemperaturen bis mindestens 280° übertragen lassen.

In den beiden mittleren Spalten der Tabelle 6 (s. unten) sind die Ergebnisse eines solchen Vergleichs zusammengestellt. Die Tabelle zeigt, daß in allen Alterungen bis einschließlich 262° dem magnetischen Alterungsmaximum kleiner Felder auch ein relatives Maximum der spezifischen Wärme entspricht. Dieses auffallende Ergebnis scheint nun in der Tat für einen Einfluß der Magnetisierungselektronen auf die spezifische Wärme zu sprechen, wie ihn E. Take[1]) bei den Versuchen Dippels vermutete. Wenigstens ist eine andere Umwandlung für die betreffenden Stellen nicht bekannt.

Tabelle 6.

Gültigkeitsbereich der Richarzschen Regel und die Entwicklung der Heuslerschen magnetischen Verbindung $[Al(Mn,Cu)_3]_x$

Einfluß der Magnetisierungs-Elektronen auf die spezifische Wärme nach E. Take: Parallelität des Maximums der Magnetisierung bei kleinen Feldern und eines relativen Maximums in der Alterungskurve der spezifischen Wärme.

Koerzitivkraft und Dichtezunahme bei den einzelnen Alterungen. (Alterungsstunden h.)

lterungs- mperatur		Gültigkeitsbereich der Richarzschen Regel	Entwicklung der chemischen Verbindung	Maximum der Magnetisierbarkeit bei kleinen Feldern	Relatives Maximum der spezifischen Wärme	Koerzitivkraft am Ende der Alterung (Gauß)	Dichtezunahme bis z. Ende d. Alterung in %
30°	1 a 1 b	2000^h	3000^h	1300^h	$1300—1400^h$	4000^h : 0,9 —	0,02 0,04
40°	2 a 2 b	50^h	50^h	15^h	$15—25^h$ $17{,}5^h$	1000^h : 5,6 1000^h : 5,3	0,16 0,17
09°	3 a 3 b	10^h	10^h	5^h	$7{,}5^h$ —	1000^h : 137,5 540^h : 175	0,35 0,41
262°		10^h	60^h	$50—60^h$	50^h	250^h : 178	0,43
351°		Anfang u. Ende der Messungsreihe	$3—5^h$ später wieder Zerfall der Verbindung	?	—	150^h : 60	0,04

[1]) E. Take, Göttinger Abhandl. a. a. O. S. 125.

Es sei weiterhin noch auf einen Punkt aufmerksam gemacht, der sich ebenfalls durch die Annahme eines Einflusses der Magnetisierungselektronen erklären läßt, nämlich der, daß mit steigender Alterungstemperatur jenes relative Maximum der spezifischen Wärme gegenüber den anderen Umlagerungen immer mehr zurücktritt, insofern ja auch der Einfluß der Magnetisierungselektronen mit wachsender Alterungstemperatur durch die zweite Strukturumlagerung immer stärker zurückgedrängt wird.

Wir hatten noch eine zweite Frage gestellt, nämlich ob sich die Richarzsche Regel über den Zusammenhang der Dichte und der spezifischen Wärme an Heuslerschen Legierungen bestätigen lasse. Wir können mit den erhaltenen Daten auch diese Frage lösen. Zu dem Zweck ist in Tabelle 6 S. 41 in der ersten Spalte noch einmal das zusammengestellt, was bei den einzelnen Alterungen über den Gültigkeitsbereich der Regel (Bereich des Antiparallelismus zwischen Dichte und spezifischer Wärme) gesagt wurde. Daneben ist in der zweiten Spalte die Alterungszeit eingetragen, während der sich die Heuslersche chemische Verbindung $[Al\,(Mn, Cu)_3]_x$ erst allmählich entwickelt. Die dort angeführte Zahl gibt ungefähr den Endpunkt der Entwicklung an. Diese Zeit läßt sich nämlich aus den Magnetisierungswerten für große Felder (annähernd Sättigung) von E. Take leicht ablesen. Wenn wir uns daran erinnern, daß bei Sättigung alle Elementarmagnete der bestimmten chemischen Verbindung gerichtet sind, so ergibt sich daraus, daß von dem Zeitpunkt ab, wo die Elementarmagnete fast alle gebildet sind, die Kurve der Magnetisierungswerte sehr wenig oder gar nicht mehr im weiteren Verlaufe der Alterung steigt. Es werden jetzt nur noch sehr wenig Elementarmagnete gebildet, oder, was dasselbe ist, da diese an das Auftreten der chemischen Verbindung gebunden sind, die Entwicklung der chemischen Verbindung ist nahezu vollendet. Der Punkt der Magnetisierungskurve für hohe Felder, wo diese wieder flacher zu verlaufen beginnt, gibt uns also annähernd den Endpunkt der Entwicklung der chemischen Verbindung. Betrachten wir nun die beiden ersten Spalten von Tabelle 6 S. 41 zusammen, so sehen wir, daß die Richarzsche Regel nur im Anfang einer jeden Alterungsreihe gültig ist, und zwar etwa so lange, als die

Elementarmagnete der Heuslerschen chemischen Verbindung $[Al(Mn, Cu)_3]_x$ sich noch nicht völlig ausgebildet haben. Die Alterung bei 351° bietet dann noch eine Erweiterung dieser Beobachtung. Nach E. Take ist nämlich hier die Entwicklung der chemischen Verbindung sehr rasch vollendet, später tritt aber wieder Zerfall der Verbindung ein. Die vorliegende Beobachtung ergibt nun, daß die Richarzsche Regel bei der Alterungstemperatur 351° für Anfang und Ende der Messungsreihe gilt. Es folgt also daraus die interessante Tatsache, daß die Regel nur während der Alterungszeit gültig ist, wo entweder die Anzahl der Elementarmagnete der Heuslerschen chemischen Verbindung noch nicht auf der Höhe ist, was erst einem Entstehen der chemischen Verbindung entspricht, oder wo sie bereits wieder abnimmt, entsprechend der Auflösung der chemischen Verbindung.

Durch die erhaltenen Ergebnisse wird schließlich noch eine Annahme gestützt, die sich auf die Ursache der starken Koerzitivkraftänderungen bezieht. F. Richarz[1]) nimmt an, daß die Zunahme der Koerzitivkraft infolge langsamer Abkühlung der Versuchsproben von hoher Temperatur bedingt ist durch den Zusammenschluß der Elementarmagnete zu Komplexen. Innerhalb dieses Komplexverbandes erfahren die einzelnen Elementarmagnete bei der Richtung durch die magnetische Kraft bedeutende innere Widerstände, die natürlich bei engem Zusammenschluß der einzelnen Elementarmagnete stärker werden müssen, als wenn diese einzeln frei richtbar wären. Es ist eine einfache Folgerung aus dieser Vorstellung, daß dann zwischen Koerzitivkraft und Dichte ein Zusammenhang bestehen muß. Betrachten wir nun zunächst einmal die Reihe der an Legierung 4 angestellten Koerzitivkraftmessungen im Zusammenhang mit den Änderungen der Dichte (Tabelle 5 S. 28 letzte Spalte). Es zeigt sich hier ein vollständiger Parallelismus. Wenn wir aber andererseits bei den verschiedenen Alterungsreihen die Dichteänderung bis zum Ende der Versuchsreihe prozentual ausdrücken und in Vergleich setzen mit den an den gleichen Punkten gemessenen Koerzitivkräften, so stellt sich auch hier, wie aus den beiden letzten Spalten der Tabelle 6 S. 41 zu

[1]) s. S. 5.

ersehen ist, wieder ein vollständiger Zusammenhang dar. Diejenigen Legierungen, welche die größere Koerzitivkraft aufweisen, zeigen auch die stärkeren Dichtezunahmen.

Nur die letzte Alterung bei 351° fügt sich nicht in die Reihe, indessen läßt sich dafür leicht eine Erklärung finden. Hier lösen sich die Komplexe bereits wieder auf, was aus der starken Dichteverminderung sich deutlich schließen läßt. Dies tritt natürlich bei den verschiedenen Komplexen der Elementarmagnete verschieden schnell ein. So kann es vorkommen, daß eine Elementarmagnetgruppe sich schon wieder vollständig aufgelöst hat, während andere noch eine außerordentlich hohe Koerzitivkraft besitzen. Die gemessene Koerzitivkraft gibt also gar nicht den wahren, den einzelnen Komplexen der einzelnen Elementarmagnete zugehörigen Wert wieder, sondern einen Mittelwert, während die Dichte, falls sich die Komplexzertrümmerung etwa plötzlich und gewaltsam äußern sollte, möglicherweise durch Vakuolen verkleinert wird.[1]) Jedenfalls ist aber die Legierung weder in magnetischer Hinsicht noch in bezug auf die Dichte homogen. Deshalb braucht für diesen Zustand der oben besprochene Zusammenhang nicht zu bestehen.

Zugleich aber hat auch mit diesen Messungen die Takesche Erklärung der zweiten Strukturumwandlung bei den magnetischen Alterungserscheinungen ihre volle Bestätigung erhalten, daß nämlich diese Umwandlung als eine Komplexbildung zwischen den einzelnen Elementarmagneten anzusehen ist, die gleichzeitig die Koerzitivkraft vergrößert.

VII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Es ist nachgewiesen worden, daß die Umwandlungserscheinungen an Heuslerschen schmiedbaren Aluminium-Manganbronzen, welche magnetisch nachgewiesen sind, auch in bezug auf spezifische Wärmen und Dichten Gesetzmäßigkeiten zeigen.

---

[1]) vgl. dazu Kahlbaum und E. Sturm, Zeitschr. f. anorg. Chemie 46 (1905), S. 222, 225 u. 302. Vielleicht besteht zwischen der Komplexzertrümmerung und dem eigentümlichen Verhalten der Dichte nach Anwendung hoher Drucke ein innerer Zusammenhang.

2. Ob den Magnetisierungselektronen nach den Vermutungen Takes ein Einfluß auf die spezifische Wärme zukommt, konnte nicht einwandfrei bewiesen werden, wenngleich verschiedene Beobachtungsresultate in auffallender Weise darauf hinzudeuten scheinen.

3. Es hat sich herausgestellt, daß die Richarzsche Regel für Heuslersche schmiedbare Aluminium-Manganbronzen in dem Alterungsbereich gilt, wo die Bildung der Elementarmagnete der Heuslerschen chemischen Verbindung [Al (Mn, Cu)$_3$]$_x$ entweder noch nicht zu Ende gekommen ist, entsprechend einem erst entstehenden Aufbau der Verbindung, oder wo bereits wieder eine Verminderung der Elementarmagnete eintritt, welche bedingt ist durch Zerfall der chemischen Verbindung.

4. Es wurde experimentell ein enger Zusammenhang zwischen Dichte und Koerzitivkraft nachgewiesen. Damit hat die Richarzsche Erklärung der Hystereseerscheinungen bei langsam abgekühlten Heuslerschen Aluminium-Manganbronzen eine neue Stütze gefunden. Ebenso hat sich dadurch die Takesche Erklärung der zweiten magnetischen Strukturumwandlung als Komplexbildung zwischen den einzelnen Elementarmagneten bestätigen lassen. Diese Komplexbildung gibt sich magnetisch durch Vergrößerung der Koerzitivkraft zu erkennen.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. F. Richarz

für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich herzlich

Herrn Privatdozent Dr. E. Take

für seine Ratschläge und Unterstützung namentlich auf magnetischem Gebiet.

Lebenslauf.

Am 12. Juli 1891 wurde ich, Wilhelm Hartmann, als Sohn des Spenglermeisters Wilhelm Hartmann zu Wiesbaden geboren. Ich bin evangelischen Bekenntnisses und preußischer Staatsangehöriger. Nach einjährigem Besuch einer Volksschule und dreijährigem Besuch einer Mittelschule trat ich 1901 in die städtische Oberrealschule zu Wiesbaden ein, die ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren. SS. 1910 bis SS. 1911 war ich an der Universität Marburg immatrikuliert. Im WS. 1911/12 studierte ich in Göttingen und im darauffolgenden Sommer in Freiburg. Herbst 1912 setzte ich meine Studien in Marburg fort und begann die vorliegenden Untersuchungen. Anfang August 1914 wurden sie abgeschlossen. Das Examen Rigorosum bestand ich am 12. Februar 1915. Am 15. Februar wurde ich in Marburg zu den Jägern eingezogen, jedoch nach einiger Zeit wieder entlassen, um bei einem andern Truppenteil Verwendung zu finden. Seit Anfang März hielt ich mich in Wiesbaden auf. Am 19. April wurde ich wieder zur Fahne einberufen.

Meine akademischen Lehrer, denen ich zu großem Dank verpflichtet bin, waren:

in Marburg: Andrée, v. Auwers, Bauer, v. Dalwigk, Feußner, Flade, Geldner, Hellinger, Hensel, Jenner, Kayser, Mirbt, Misch, Natorp, Neumann, Rade, Richarz, Schücking, F. A. Schulze, Take, Thiel, Wegener, Zincke;

in Göttingen: Baumann, Bousset, Husserl, Körte, Riecke, Runge, Tammann, Toeplitz, Titius, Zsigmondy;

in Freiburg: Bolza, Gaede, Heffter, Himstedt, Königsberger, Meyer, Reinganum †, Rickert.